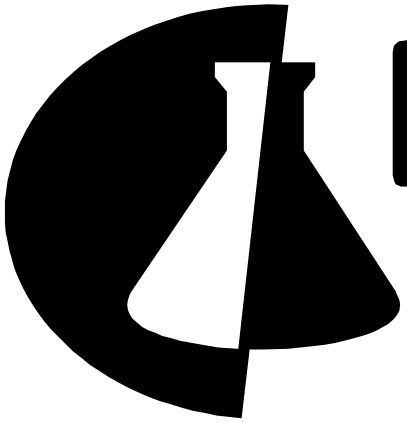


54. Internationale

ChemieOlympiade

Tianjin 2022

Aufgaben und Lösungen des Auswahlverfahrens und der ChemieOlympiade

Band 28

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 2022 in Tianjin 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 Tianjin und einen kurzen Abriss früherer Ergebnisse.

Frank Witte

Weitere Informationen über die ChemieOlympiade erhalten Sie über die folgende Kontaktadresse:

IPN – Leibniz-Institut
für die Pädagogik der Naturwissenschaften
und Mathematik

Olshausenstraße 62
D-24118 Kiel
Tel: 0431-880-3168
Fax: 0431-880-5468
E-Mail: icho@leibniz-ipn.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 4

Teil 1: Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde ..... Seite 8
Lösungen Erste Runde ..... Seite 15
Zweite Runde ..... Seite 23
Lösungen Zweite Runde ..... Seite 50
Dritte Runde, Klausur 1 ..... Seite 77
Lösungen Dritte Runde, Klausur 1 ..... Seite 111
Dritte Runde, Klausur 2 ..... Seite 145
Lösungen Dritte Runde, Klausur 2 ..... Seite 190
Vierte Runde ..... Seite 234
Lösungen Vierte Runde ..... Seite 289

Teil 2: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur (Deutsch) ..... Seite 345
Theoretische Klausur (Englisch) ..... Seite 423
Theoretische Klausur mit Lösungen (Englisch) ..... Seite 498

Teil 3: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Tianjin ..... Seite 531
Zur Geschichte der IChO ..... Seite 533

FORMELSAMMLUNG

Thermodynamik:

$\Delta G° = \Delta H° - T \cdot \Delta S°$ $\quad$ $\Delta G° = -\Delta E \cdot z \cdot F$ $\quad$ $\Delta G° = -R \cdot T \cdot \ln(K)$

$\Delta G = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q$ $\quad$ $\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$, wenn nur Volumenarbeit geleistet wird

$\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ $\quad$ $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_R H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Gibb'sche Phasenregel: f Freiheitsgrade, K unabhängige Substanzen, P Phasen.

$f = K - P + 2$

Kinetik:

Geschwindigkeitsgesetze:

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

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

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

Allgemeine Gleichungen:

Energie eines Lichtquants: $E = h \cdot \nu$

$\nu = c \cdot \lambda^{-1}$

ideales Gasgesetz: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (für ideale Gase und osmotischen Druck)

Lambert-Beer'sches Gesetz: $A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$

Kugeloberfläche: $A = 4\pi r^2$

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

Konstanten:

Atomare Masseneinheiten: $1\,u = 1{,}660\,539 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$

Lichtgeschwindigkeit: $c = 3{,}00 \cdot 10^5\ \mathrm{km \cdot s^{-1}}$

Gaskonstante: $R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

Absoluter Nullpunkt: $T_0 = 0\ \mathrm{K} = -273{,}15\ °\mathrm{C}$

Faraday-Konstante: $F = 96485\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

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

Plancksches Wirkungsquantum: $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{Js}$

Standarddruck: $p° = 1{,}000 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa}$

Säure-Base / Elektrochemie:

unverdünnte Lösung einer schwachen Base:

$$c(\mathrm{OH^-}) = -\frac{K_\mathrm{b}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_\mathrm{b}}{2}\right)^2 + K_b \cdot c_0}$$

undissoziierte schwache Säure HA in Wasser:

$$c(\mathrm{HA}) = \frac{c(\mathrm{H_3O^+})}{c(\mathrm{H_3O^+}) + K_s} \cdot c_0(\mathrm{HA})$$

wässriger basischer Puffer:

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = K_s \cdot \frac{c(\mathrm{HA}) + c(\mathrm{OH^-})}{c(\mathrm{A^-}) - c(\mathrm{OH^-})}$$

Nernst-Gleichung:

$$E = E° + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right)$$

Faradaysche Gesetze: $Q = z \cdot F \cdot n$

(Q = Ladung) $Q = t \cdot I$

Abkürzungen/Einheiten:

Einheit der Leitfähigkeit: $1\ \mathrm{S} = 1\ \Omega^{-1} = 1\ \mathrm{A \cdot V^{-1}}$

Atmosphärendruck: $1\ \mathrm{atm} = 1{,}013 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa}$

Ångström: $1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$

pico, p: 10^{-12} nano, n: 10^{-9} mikro, µ: 10^{-6} milli, m: 10^{-3}

Organik:

Doppelbindungsäquivalente:

$$DB\ddot{A} = \frac{(2 \cdot \mathrm{C} + \mathrm{N} - \mathrm{H} - \mathrm{X} + 2)}{2}$$

mit X = Halogen

Typische Bindungsenthalpien organischer Moleküle:

C–C	348 kJ mol^{-1}
C=C	614 kJ mol^{-1}
C–H	413 kJ mol^{-1}
C–O	358 kJ mol^{-1}
C=O	745 kJ mol^{-1}
O–H	463 kJ mol^{-1}
O–O	146 kJ mol^{-1}
O=O	498 kJ mol^{-1}

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 (= $1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) bzw. bei Drücken p durch p^0 (= 1,000 · 10^5 Pa) teilt.

Periodensystem der Elemente

mit Atommassen in g/mol

1 **H** 1.0079																	2 **He** 4.0026
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122											5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.007	8 **O** 15.999	9 **F** 18.998	10 **Ne** 20.180
11 **Na** 22.990	12 **Mg** 24.305											13 **Al** 26.982	14 **Si** 28.086	15 **P** 30.974	16 **S** 32.066	17 **Cl** 35.453	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

IChO Internationale ChemieOlympiade

IPN Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik

Teil 1

Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde: Eine neue Wirtschaft…

Um die von der Mehrheit der Staaten angestrebten Einsparungen beim Ausstoß von Treibhausgasen zu erreichen, muss unsere Energie- und Rohstoffversorgung mittel- bis langfristig auf ein neues Fundament gestellt werden. Im Bereich der Rohstoffversorgung spielt das *Cradle-to-Cradle*-Prinzip mit dem Grundsatz der durchgängigen und konsequenten Kreislaufwirtschaft eine große Rolle. Bereits bei der Herstellung von Produkten soll bedacht werden, wie ein vollständiges Recycling nach Ende der Lebensdauer des Produkts umgesetzt wird. In Aufgabe 1 und 2 beschäftigen Sie sich mit dem Recycling anorganischer und organischer Komponenten. In Aufgabe 3 befassen Sie sich mit der Speicherung von Energie. Die Speicherung von Energie spielt insbesondere für die nicht kontinuierlich verfügbaren regenerativen Energiequellen eine wichtige Rolle.

Aufgabe 1: Recycling seltener Erden 33 Punkte

Smartphones, Tablets, Computer, Küchengeräte: In ihnen versteckt sich ein wahres Bergwerk für Edelmetalle und seltene Erden. Nach einer möglichst langen Nutzungszeit werden die Geräte vom Verbraucher fachgerecht entsorgt – meist ohne eine Verwertung der darin enthaltenen und potentiell weiter nutzbaren Rohstoffe. Doch wie gelingt es, die Elektronikkomponenten ökonomisch und ökologisch sinnvoll zu verwerten?

Im folgenden Buchstabengitter sind horizontal, vertikal, diagonal, vorwärts und rückwärts viele, aber nicht alle Seltenerdmetalle versteckt. Die Summe der Ordnungszahlen der fehlenden Elementnamen ist die Lösungszahl.

a) Geben Sie die Elementsymbole aller Seltenerdmetalle an, die nicht im Buchstabengitter versteckt sind, und ermitteln Sie die Lösungszahl.

L	P	P	W	S	A	M	A	R	I	U	M
K	U	J	R	L	E	R	B	I	U	M	R
M	F	T	M	O	A	R	U	S	C	M	E
Z	U	M	E	U	M	N	R	K	E	G	U
H	E	I	U	T	I	E	T	Q	R	D	R
O	L	H	D	I	I	B	T	H	J	J	O
G	J	O	W	N	R	U	R	H	A	H	P
U	W	L	W	D	A	T	M	E	I	N	I
J	X	M	C	D	N	C	T	Z	T	U	U
M	U	I	S	O	R	P	S	Y	D	T	M
Z	O	U	H	J	G	H	X	W	D	R	Y
F	S	M	N	E	O	D	Y	M	A	K	H

Durch die Verwendung in Elektronikkomponenten haben Seltenerdmetalle eine große Bedeutung für den technischen Fortschritt. Unser Alltag wäre heute ohne Seltenerdmetalle nicht denkbar und auch die Energiewende ist zurzeit auf Seltenerdmetalle, z. B. als Permanentmagnete in Windkraftanlagen, angewiesen. In einer Diskussion um Rohstoffknappheit stellt sich die Frage: Wie selten sind seltene Erden im wörtlichen Sinne?

b) Vergleichen Sie die Häufigkeit des Vorkommens von Seltenerdmetallen in der Erdkruste mit dem Vorkommen der Edelmetalle Gold und Platin. Erklären Sie den Ursprung des Namens „Seltenerdmetalle".

Die Gewinnung von Seltenerdmetallen aus ihren Erzen stellt Chemikerinnen und Chemiker vor große Herausforderungen, denn die seltenen Erden kommen üblicherweise als Gemenge in den Erzlagerstätten vor. Erschwerend kommt hinzu, dass die Seltenerdmetalle nahezu identische Eigenschaften aufweisen.

c) Erklären Sie anhand der Elektronenkonfiguration der Lanthanoide, weshalb sich die Elemente in ihren Eigenschaften untereinander so ähnlich sind.

Eine weitere außergewöhnliche Eigenschaft der Seltenerdmetalle ist ihr starker Magnetismus. Daher finden sie Verwendung in vielen elektronischen Bauteilen und Geräten.

d) Formulieren Sie die Quantenzahlen n, l und m für die Orbitale der 4. Schale (4s, 4p, 4d, 4f) und geben Sie die Besetzung der 4f-Orbitale sowie die Spins der Elektronen für das Gadolinium-Ion Gd^{3+} *an.*

Tabelle 1: Quantenzahlen *n*, *l* und *m* für die Orbitale der 4. Schale des Gadolinium-Ions Gd^{3+}

Name	Hauptquantenzahl *n*	Nebenquantenzahl *l* = 3	Magnetquantenzahl *m*
4s			
4p			
4d			
4f			
Besetzung der 4f-Orbitale für Gd^{3+}: Elektronenkonfiguration Gd^{3+}: [Xe] ____			☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐

e) Stellen Sie eine begründete Vermutung auf, weshalb das Gadolinium-Ion Gd^{3+} *ein so starkes magnetisches Verhalten aufweist.*

Die Seltenerdmetalle kommen im Elektroschrott als Reinstoff oder als Legierung vor. Zur Aufreinigung müssen sie von den anderen Komponenten getrennt werden. Üblicherweise ist einer der ersten Prozessschritte ein saurer Aufschluss des entsprechenden Abfalls mit 10-molarer Salzsäure. Im zweiten Schritt werden die Seltenerdmetalle in Form ihrer Oxalate gefällt und abgetrennt. Damit die Fällung gelingt, muss der *p*H-Wert der Lösung nach dem Aufschluss durch Zugabe von Natron- oder Kalilauge auf *p*H 1 angehoben werden.

f) Geben Sie die Summenformel eines Seltenerdoxalats Ihrer Wahl an.

g) Schätzen Sie begründet ab, welcher Anteil an Salzsäure in Prozent vor der Fällung neutralisiert werden muss.

Als effizientere Methode zur Gewinnung von Seltenerdmetallen aus Elektroschrott wird derzeit die Feststoffchlorierung untersucht. Bei der Feststoffchlorierung wird der seltenerdmetallhaltige Abfall mit festem Ammoniumchlorid auf eine Temperatur knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur von Ammoniumchlorid erhitzt. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht aus Ammoniumchlorid und dessen Zersetzungsprodukten ein. Durch die Reaktion mit einem der Zersetzungsprodukte werden die Seltenerdmetalle in ihre wasserlöslichen Chloride überführt.

h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung inkl. der Angabe der Aggregatzustände der beteiligten Stoffe und stellen Sie das zugehörige Massenwirkungsgesetz auf. Begründen Sie, wie sich eine Druckerhöhung auf das Gleichgewicht ausüben würde.

i) Zeichnen Sie in die gegebenen thermogravimetrischen Grafiken die Zersetzungstemperatur von Ammoniumchlorid ein und begründen Sie Ihre Entscheidung.

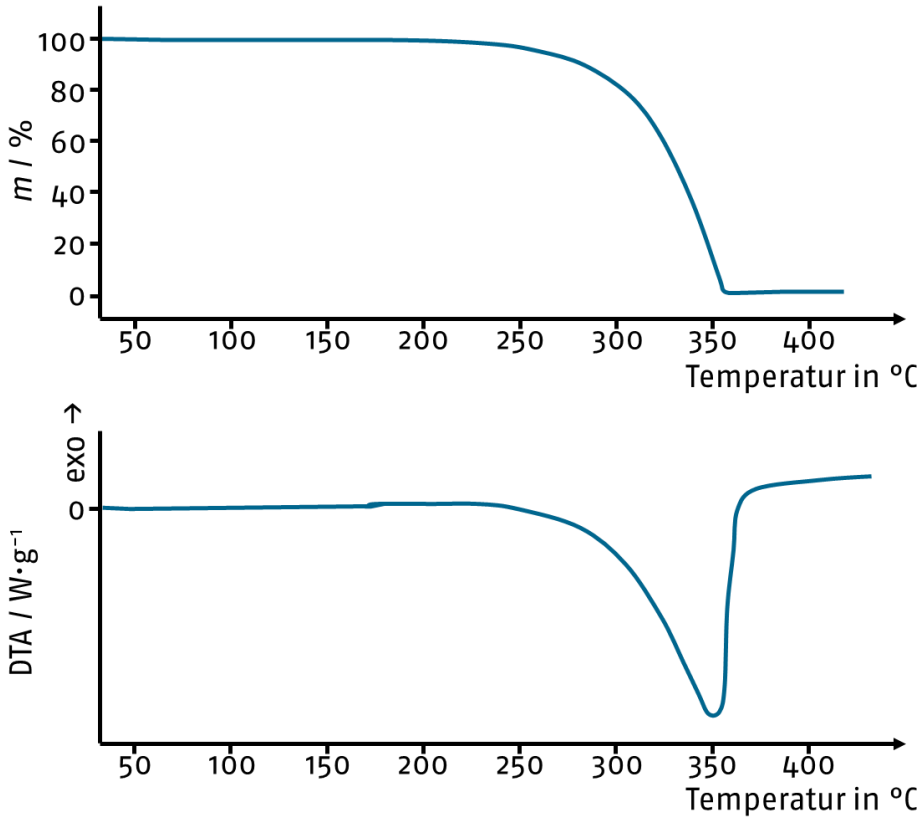


Abbildung 1: Thermogravimetrische Analyse (oben) und Differenzialthermoanalyse (unten) von Ammoniumchlorid unter Luftatmosphäre.

j) Geben Sie die Temperatur an, die mindestens für die Feststoffchlorierung erforderlich ist. Begründen Sie Ihre Wahl.

k) Berechnen Sie für die von Ihnen in Teilaufgabe j) gewählte Temperatur die Gleichgewichtskonstante für die Zersetzung von Ammoniumchlorid. Verwenden Sie die Werte $\Delta H_r^0 = 176{,}01\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ *und* $\Delta S_r^0 = 284{,}76\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Hinweis: Falls Sie Teilaufgabe j) nicht gelöst haben, berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante bei einer Temperatur von 300 °C.

Aufgabe 2: Nachwachsende PET-Flaschen? 33 Punkte

Polyethylenterephthalat (PET) ist einer der wichtigsten Kunststoffe der heutigen Zeit, von dem jährlich über 50 Mio. Tonnen produziert werden. Bekannt ist PET vor allem über die PET-Getränkeflaschen. Seine große Beliebtheit verdankt PET seiner hohen chemischen Stabilität – welche aber gleichzeitig zum Problem werden kann: In der Natur wird PET nahezu nicht abgebaut.

Aus diesem Grund wird ein Recycling-System für PET angestrebt. Während PET-Mehrwegflaschen in Deutschland bis zu 25 Mal wiederbefüllt werden, werden die weitaus häufiger verkauften PET-Einwegflaschen direkt dem Wertstoff-Recycling zugeführt. Ein Teil des recycelten PET wird zusätzlich zur Energiegewinnung fast rückstandsfrei verbrannt.

a) Nennen Sie drei mögliche Anwendungen recycelter PET-Einwegflaschen.

b) Formulieren Sie unter Verwendung von Summenformeln die Reaktionsgleichung der vollständigen Verbrennung von PET.

Die Herstellung von PET erfolgt aus den Monomeren Phthalsäure **X** und Ethylenglykol **Y**, die klassischerweise aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden.

c) Formulieren Sie unter Verwendung von Skelettformeln eine vollständige Reaktionsgleichung der Synthese von PET aus den Monomeren.

d) Benennen Sie den Reaktionstyp der Polymerisationsreaktion sowie die gebildete funktionelle Gruppe.

Seit 2009 wird auf dem Markt sogenanntes *Bio-PET 30* angeboten, das laut Hersteller zu 30 % aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen soll, da es unter Verwendung von biologisch gewonnenem Ethylenglykol hergestellt wird.

e) Überprüfen Sie durch eine geeignete Rechnung, ob diese Angabe sinnvoll ist.

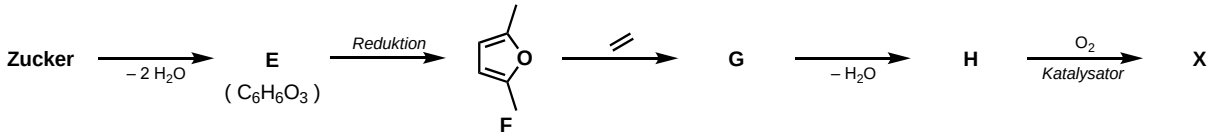
In klassischen Industrieverfahren wird Ethylenglykol basierend auf Erdöl oder Erdgas gewonnen. Durch *Steam-Cracking* wird dabei zunächst ein Gas **C** erhalten, welches anschließend durch katalytische Oxidation mit Luftsauerstoff zum Gas **D** umgesetzt wird. Durch Hydrolyse wird aus **D** schließlich Ethylenglykol gewonnen. In einer biomassen-basierten Synthese wird Gas **C** aus Verbindung **B** hergestellt, die wiederum aus Zuckern – also nachwachsenden Rohstoffen – durch Fermentation gewonnen wird. Alternativ können durch Pyrolyse von Zuckern Moleküle des Typs **A** (Summenformel $C_2H_{2-4}O_{2-4}$) erhalten werden, die anschließend durch Hydrierung zu Ethylenglykol **Y** umgesetzt werden.

f) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B**, **C** *und* **D** *an.*

g) Zeichnen Sie die Strukturformeln von drei Molekülen des Typs **A**, *und geben Sie die Oxidationszahlen aller Kohlenstoffatome an.*

Für die zweite Komponente des PET, die Terephthalsäure **X**, existiert noch kein industriell genutztes Verfahren zur Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen. Aktuell wird Terephthalsäure weiterhin aus Erdölbestandteilen hergestellt. Hierzu wird Verbindung **H** durch Destillation aus Erdölbestandteilen gewonnen und durch katalytische Oxidation zur Terephthalsäure umgesetzt.

Ein laborchemisches Verfahren zur Gewinnung von Verbindung **H** aus Biomasse geht erneut von Zuckern aus, die durch thermische Abspaltung von Wasser zu Verbindung **E** umgesetzt werden. Diese kann zu 2,5-Dimethylfuran **F** reduziert werden. Nach Reaktion mit Ethen wird Verbindung **G** erhalten, die unter erneuter Wasserabspaltung Zwischenprodukt **H** liefert.



h) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenprodukte **E**, **G** *und* **H** *an.*

Zucker wie die Fructose liegen in Lösung im Gleichgewicht zwischen cyclischen und offenkettigen Formen vor.

i) Zeichnen Sie die Skelettformel von Fructose in offenkettiger Form sowie in einer cyclischen Form, die ein mögliches Intermediat der Reaktion zu **E** *darstellen kann.*

Hinweis: Stereochemische Aspekte müssen in diesem Aufgabenteil nicht berücksichtigt werden.

j) Begründen Sie kurz, warum sich die Biomassen-basierte Herstellung von Terephthalsäure, und damit ein mögliches Bio-PET 100, bisher noch nicht durchsetzen konnten.

Aufgabe 3: Von Windkraft zu Wasserstoff 33 Punkte

Die heutige Energiewirtschaft basiert mehrheitlich auf fossilen Ausgangsmaterialien wie Öl und Kohle. Im Rahmen einer Umstellung auf regenerative Energiequellen gibt es jedoch zahlreiche Schwierigkeiten zu lösen, von denen eine immer wichtiger werdende die Energiespeicherung ist. Eine Speicherung von regenerativ erzeugter Energie – etwa durch Windkraft- oder Photovoltaikanlagen – kann mittels *Power-to-Gas* Technologie erfolgen, bei der die elektrische Energie zur Herstellung von elementarem Wasserstoff verwendet wird. Das zurzeit meistgenutzte Verfahren hierfür ist die Elektrolyse von Wasser.

a) Elementarer Wasserstoff kann in guter Näherung als ideales Gas bezeichnet werden. Nennen Sie die Eigenschaften von idealen Gasen.

b) Stellen Sie die Reaktionsgleichung der Elektrolyse von Wasser auf und geben Sie die Aggregatzustände der Produkte und Edukte an.

c) Berechnen Sie die zur Erzeugung von $V = 1$ L *Wasserstoffgas aus Wasser notwendige Zeit unter Verwendung eines elektrischen Stromes von* $I = 16$ A*.*

*Hinweis: Nehmen Sie Standardbedingungen (*25 °C*;* 100 kPa*) und einen idealen Elektrolysewirkungsgrad von* 100 % *an.*

d) Erläutern Sie, warum für Elektrolyseprozesse nur Gleichspannungsquellen als Energieversorger verwendet werden können.

Eine Elektrolyse ist eine Redoxreaktion, bei der Oxidation und Reduktion durch einen äußeren Zwang – hier die Zufuhr von elektrischer Energie – ermöglicht werden. Die aufzuwendende Spannung hängt dabei in der Theorie nur von der Differenz der Redoxpotenziale von Oxidations- und Reduktionsmittel ab.

e) In der Praxis müssen für die Durchführung einer Elektrolyse höhere Spannungen angelegt werden, als sie sich aus der bloßen Potenzialdifferenz der Redox-Paare ergeben. Benennen Sie dieses Phänomen.

f) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Anoden- und Kathodenreaktion auf und berechnen Sie die für die Elektrolyse von Wasser nötige Spannung unter Standardbedingungen bei einem p*H-Wert von* p*H = 0.*

Hinweis: Vernachlässigen Sie das in Aufgabenstellung e) erwähnte Phänomen für Ihre Berechnungen.

Der durch Elektrolyse hergestellte Wasserstoff kann für verschiedene Zwecke verwendet werden. Zum einen wird er als Kraftstoff für Fahrzeuge, wie die sogenannten Wasserstoffautos, eingesetzt. Wasserstoff wird aber auch als Ausgangsstoff für die chemische Industrie verwendet oder in geringen Mengen in das Erdgasnetz eingespeist.

g) Berechnen Sie die bei der Erzeugung von 1 kWh *Wärmeenergie aus der Verbrennung von Methan freigesetzte Masse Kohlenstoffdioxid. Berechnen Sie ebenfalls die freigesetzte Masse an Kohlenstoffdioxid, die bei der Erzeugung der gleichen Wärmeenergie aus der Verbrennung eines Gemisches aus 90 % Erdgas und 10 % Wasserstoff entsteht. Geben sie die prozentuale Einsparung an Kohlenstoffdioxid-Emissionen im zweiten Fall an.*

Hinweis: Betrachten Sie alle Gase als ideale Gase und nehmen Sie für die Berechnung Standardbedingungen an. Erdgas kann in diesen Berechnungen näherungsweise als reines Methan betrachtet werden. Verwenden Sie als Brennwerte für Wasserstoff $H_{\text{Wasserstoff}} = 140\ \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ *und für Methan* $H_{\text{Methan}} = 55\ \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.

Der mittels Elektrolyse erzeugte Wasserstoff kann allerdings nicht nur zur Energiegewinnung, sondern auch für chemische Prozesse verwendet werden. Etwa unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid zur Herstellung von Methan, welches wiederum zur Herstellung von Chemikalien verwendet werden kann.

Aber nicht nur Grundstoffe für die chemische Industrie, sondern sogar Roheisen und Stahl lassen sich umweltfreundlich mittels Wasserstoff herstellen.

h) Nennen Sie den Namen und formulieren Sie die Reaktionsgleichung des Prozesses, in dem auf konventionellem Wege Roheisen gewonnen wird. Benennen Sie das in diesem Prozess zum Einsatz kommende Edukt, das für die schlechte Klimabilanz der konventionellen Erzeugung von Roheisen verantwortlich ist. Nennen Sie den fossilen Rohstoff, aus dem dieses Edukt gewöhnlich hergestellt wird.

i) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Roheisengewinnung mit Wasserstoff ausgehend von Eisen(III)-oxid. Erklären Sie, wie sich das bei diesem Prozess entstehende Roheisenprodukt von dem beim konventionellen Prozess entstehenden flüssigen Roheisen unterscheidet.

j) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie der Roheisenerzeugung unter Verwendung von Eisen(III)-oxid und Wasserstoff. Berechnen Sie die zur Erzeugung von 1 t *Roheisen nötige Energiemenge.*

Hinweis: Nehmen sie folgende temperaturunabhängige Standardbildungsenthalpien an: $\Delta H_f^0(H_2O) = -242\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$; $\Delta H_f^0(Fe_2O_3) = -1118\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

Erste Runde: Lösungen

Aufgabe 1: Recycling seltener Erden 33 Punkte

a)

Es fehlen: Praseodym, Gadolinium, Thulium
Die Lösungszahl ist 59+64+69 = 192

Vorhanden sind: Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Ytterbium, Lutetium (s. Lösungsgitter).

L	P	**P**	W	**S**	A	M	A	R	I	U	M
K	U	J	R	**L**	**E**	R	B	I	U	M	R
M	F	T	M	O	A	R	U	S	**C**	M	**E**
Z	U	M	E	U	M	N	R	K	E	G	U
H	E	I	U	T	I	E	T	Q	R	D	R
O	L	**H**	D	I	I	B	T	H	J	J	O
G	J	O	W	N	R	U	R	H	A	H	P
U	W	L	W	D	A	T	M	E	I	N	I
J	X	M	C	D	N	C	T	Z	**T**	U	U
M	U	I	S	O	R	P	**S**	**Y**	**D**	T	M
Z	O	U	H	J	G	H	X	W	D	R	**Y**
F	S	M	**N**	E	O	D	Y	M	A	K	H

b)

Seltene Erden sind sehr reaktionsfreudig und kommen deshalb nicht elementar, sondern in Form ihrer Verbindungen, meist in Gemengen, in der Natur vor. Beispielsweise sind seltene Erden in den Mineralien Allanit, Monazit oder Bastnäsit zu finden. Die mit Abstand häufigsten Element der seltenen Erden in der Erdkruste sind Cer (66 ppm), Neodym (42 ppm) und Yttrium (33 ppm) und Scandium (22 ppm), dann folgen die restlichen Seltenerdmetale mit 7,5 bis 0,5 ppm. Platin (0,005 ppm) und Gold (0,004 ppm) sind also deutlich seltener. Die Elemente werden Seltenerdmetalle genannt, da früher fälschlicherweise angenommen wurde, dass sie sehr selten sind. Diese Falschannahme beruhte darauf, dass die Gewinnung als Reinstoff sehr aufwendig ist. Außerdem wurden sie fast ausschließlich aus Metalloxiden gewonnen, welche damals als „Erden“ bezeichnet wurde.

c)

Das bei jedem Element der Seltenerdmetalle neu hinzukommende Elektron besetzt ein 4f-Orbital. Diese liegen so weit im Inneren der Atome, dass sie kaum Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Elemente nehmen.

d)

Name	Hauptquantenzahl m	Nebenquantenzahl l = 3	Magnetquantenzahl m
4s	4	0	0
4p	4	1	+1, 0, -1
4d	4	2	+2, +1, 0, -1, -2
4f	4	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3
Besetzung der 4f-Orbitale für Gd^{3+}: Elektronenkonfiguration Gd^{3+}: [Xe] $4f^7$			↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

e)

Der starke Magnetismus rührt von der hohen Anzahl (7) ungepaarter 4f-Elektronen.

Hintergrund (nicht erwartete Antwort): Die ungepaarten f-Elektronen ergeben ein hohes Spinmoment. Die Spinmomente addieren sich vektoriell mit den magnetischen Momenten des Bahndrehimpulses nach den Auswahlregeln von Hund zum Gesamtdrehimpulsmoment. Dadurch entstehen große atomare magnetische Momente.

f)

$Gd_2(C_2O_4)_3$

g)

*p*H = 1 bedeutet c_{H^+} = 0,1 mol·L^{-1}

Bei starken Säuren gilt $c_{HA} = c_{H^+}$, d. h. die konzentrierte Salzsäure muss durch Neutralisation von 10 mol·L^{-1} auf 0,1 mol·L^{-1} gebracht werden. Dazu müssen 99 % der Salzsäure neutralisiert werden.

Alternative Lösung (ohne Rechnung):

Da zwei pH-Werte um den Faktor zehn auseinanderliegen und 10 mol·L^{-1} nominell *p*H = -1 beträgt, sinkt die Konzentration um den Faktor 100. Es muss also fast alle Säure neutralisiert werden.

h)

In folgender Reaktionsgleichung

NH_4Cl (s) ⇌ NH_3 (*g*) + HCl (*g*)

ist NH_4Cl ein Feststoff und wird daher im heterogenen Gleichgewicht im Massenwirkungsgesetz in die Gleichgewichtskonstante K einbezogen:

$K_c = c_{NH_3} \cdot c_{HCl}$

Da NH_3 und HCl Gase sind, ist die Angabe für K mit Partialdrücken auch korrekt:

$K_p = p_{NH_3} \cdot p_{HCl}$

Die allgemeine Form

$K = \frac{c_{NH_3} \cdot c_{HCl}}{c_{NH_4Cl}}$ lassen wir auch als Lösung zu.

Bei Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Eduktseite, da dort eine geringere Stoffmenge an Gasen (nur der Feststoff) vorhanden ist.

i)

Die Reaktion ist endotherm. Die Zersetzungstemperatur lässt sich daher am Minimum in der DTA, also der höchsten Energieaufnahme je Masse, erkennen bzw. als Ende des Massenverlusts in der TG.

j)

In der thermogravimetrischen Untersuchung ist eine Stufe zu sehen, die einem Masseverlust von 100 % entspricht. Diese Stufe beginnt bei ca. 220 °C. Die Zersetzung beginnt also nicht vor dem Erreichen dieser Temperatur. Es sind daher mindestens 220 °C für die Feststoffchlorierung zu wählen.

k)

Exemplarische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für die Zersetzung von Ammoniumchlorid bei 300 °C:

$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$

$K = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}}$

T = 300 °C = 573,15 K

$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$ = 176010 J · mol^{-1} − 573,15 K · 284,76 J · K^{-1} · mol^{-1} = 1,280 · 10^4 J · mol^{-1}

$K = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}} = e^{-\left(\frac{1{,}280 \cdot 10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8{,}3145\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \cdot 573{,}15\ \mathrm{K}}\right)} = \underline{6{,}816 \cdot 10^{-2}}$

Beispielwerte:

T / °C	T / K	ΔG_r^0 / J mol^{-1}	K
200,00	473,15	41276	2,7756·10^{-5}
210,00	483,15	38428	7,0069·10^{-5}
220,00	493,15	35581	1,7036·10^{-4}
230,00	503,15	32733	3,9985·10^{-4}
240,00	513,15	29885	9,0777·10^{-4}
250,00	523,15	27038	1,9973·10^{-3}
260,00	533,15	24190	4,2663·10^{-3}
270,00	543,15	21343	8,8621·10^{-3}
280,00	553,15	18495	1,7928·10^{-2}
290,00	563,15	15647	3,5373·10^{-2}
300,00	573,15	12800	6,8156·10^{-2}
310,00	583,15	9952	1,2840·10^{-1}
320,00	593,15	7105	2,3679·10^{-1}
330,00	603,15	4257	4,2790·10^{-1}
340,00	613,15	1409	7,5846·10^{-1}
350,00	623,15	-1438	1,3199
360,00	633,15	-4286	2,2572
370,00	643,15	-7133	3,7961
380,00	653,15	-9981	6,2834
390,00	663,15	-12829	10,244

Aufgabe 2: Nachwachsende PET-Flaschen? 33 Punkte

a)

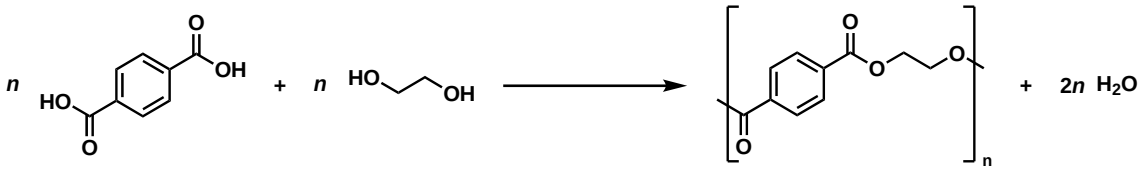
z. B.:

- Zusatz zu neuem PET zur Herstellung neuer Getränkeflaschen
- Herstellung von Textilfasern (Polyester-Textilfasern)
- Herstellung von Folien
- Herstellung von Flaschen für Reinigungsmittel, Kosmetikprodukte etc.
- …

b)

$(C_{10}H_8O_4)_n + 10\,n\,O_2 \longrightarrow 10\,n\,CO2 + 4\,n\,H_2O$

c)



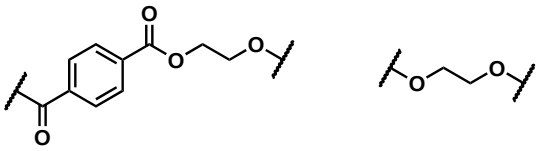
d)

Polymerisationsart: Kondensation oder Polykondensation

Funktionelle Gruppe: Ester

e)

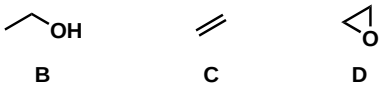
Die sich wiederholende Einheit im PET besitzt eine Molare Masse von 192,171 g·mol^{-1}. Aus dem Ethylenglykol stammt dabei die (OCH_2CH_2O)-Einheit mit einer molaren Masse von 60,05 g·mol^{-1}



$$w = \frac{60{,}05\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{192{,}17\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 31{,}25\ \%$$

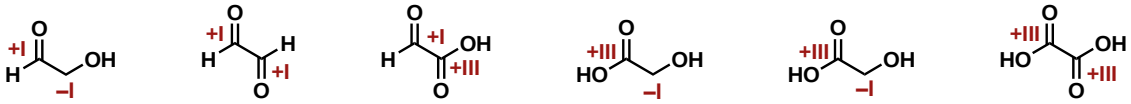
Die Bezeichnung als *Bio-PET 30* ist somit sinnvoll, der biologisch gewonnene PET-Anteil liegt sogar geringfügig höher.

f)

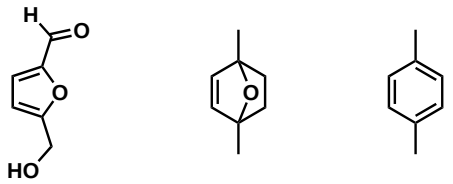


g)

Mögliche Antworten

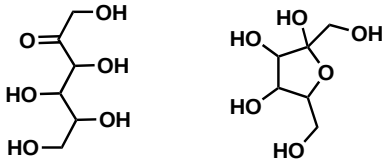


h)



E **G** **H**

i)



j)

Die Herstellung von Terephthalsäure aus Zuckern erfordert mehrere Schritte (Eliminierung zu Hydroxymethylfurfural, Reduktion, Diels-Alder-Reaktion mit Ethen, Wasser-Eliminierung) zur Synthese von *p*-Xylol, welches als Intermediat für die Terephthalsäure-Gewinnung benötigt wird. Dieses kann aktuell direkt aus Erdöl-Komponenten gewonnen werden. Dies ist besonders vor dem Hintergrund der Kosten eines mehrstufigen Verfahrens (zusätzliche Reagenzien, Energiebedarf, Aufreinigungsschritte ...) vorteilhaft.

Aufgabe 3: Von Windkraft zu Wasserstoff 33 Punkte

a)

Folgende Punkte zeichnen ein ideales Gas aus:

- Die Teilchen eines idealen Gases besitzen kein Volumen.
- Die Teilchen üben keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte aufeinander aus.
- Wechselwirkungen erfolgen lediglich durch elastische Stöße untereinander oder mit der Wand des Gefäßes.

b)

$2\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g)$

c)

$pV = nRT$

$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100000\text{Pa} \cdot 0{,}001\text{m}^3}{8{,}3145\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 298{,}15\ \text{K}} = 0{,}04\ \text{mol}$

Aus der Stoffmenge lässt sich nun mittels des Faraday'schen Gesetzes die zur Elektrolyse notwendige elektrische Ladung berechnen. Die Variable z beträgt im konkreten Fall $z = 2$, da zur Bildung eines Wasserstoffmoleküls zwei Elektronen übertragen werden müssen.

$Q = znF = 2 \cdot 0{,}04\ \text{mol} \cdot 96485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1} = 7719\ \text{C}$

Mit dem Zusammenhang $Q = I \cdot t$ lässt sich nun die für die Elektrolyse notwendige Zeit berechnen.

$t = \frac{Q}{I} = \frac{7719\ \text{C}}{16\ \text{A}} = 482\ \text{s} \approx 8\ \text{min}$

d)

Bei einer Elektrolyse sollen eine Reduktion und eine Oxidation räumlich getrennt ablaufen. Dafür ist es erforderlich, dass an einer Stelle (der Kathode) immer die Reduktion durch Zuführung von Elektronen und an einer anderen Stelle (der Anode) immer die Oxidation durch Entzug der Ladungsträger stattfindet. Es werden folglich an der Kathode der Minuspol der Stromquelle und an der Anode der Pluspol angelegt. Dies ist nur mit einer Gleichspannungsquelle möglich, da sich bei Wechselspannung die Polarität ständig ändert.

e)

Das Phänomen wird als Überspannung bezeichnet.

f)

Die Standardpotenziale betragen für die Anodenreaktion

$2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \quad E_0 = 1{,}23\ \text{V}$

und für die Kathodenreaktion

$4\ H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2\ H_2 + 4\ OH^- \ E_0 = \ 0\ \text{V}$

jeweils für den *p*H-Wert 0.

Aus der Differenz des Kathoden- und des Anodenpotentials ergibt sich die für die Elektrolyse notwendige anzulegende Zellspannung von $E_0(\text{Kath.}) - E_0(\text{An.}) = -1{,}23\ \text{V}$.

Das Vorzeichen bedeutet hierbei, dass die Reaktion unfreiwillig abläuft. Die Spannung tritt also nicht auf, sondern muss angelegt werden. (nicht gefordert).

g)

Für die Verbrennung von reinem Methan berechnet sich die emittierte Menge Kohlenstoffdioxid gemäß der Reaktionsgleichung der Verbrennung.

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

Aus einem Äquivalent Methan entsteht bei der Verbrennung folglich ein Äquivalent Kohlenstoffdioxid. Der stoffmengenbezogene Brennwert berechnet sich aus dem massenbezogenen Brennwert und der molaren Masse von Methan.

$H_{\text{Meth.;Stoffm.}} = H_{\text{Methan}} \cdot M_{\text{Methan}} = 55\ \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 16\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 880\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Zur Erzeugung von 1 kWh = 3600 kJ Wärmeenergie muss folglich

$n_{\text{Methan}} = \frac{3600\ \text{kJ}}{880\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4{,}09\ \text{mol}$

Methangas verbrannt werden, woraus die gleiche Menge Kohlenstoffdioxid entsteht. Mit der Molaren Masse von Kohlenstoffdioxid errechnet sich daraus die freigesetzte Masse an CO_2.

$m_{\text{Kohlenstoffdioxid}} = 4{,}09\ \text{mol} \cdot 44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 180\ \text{g}$

Für den zweiten Fall, dass das über das Erdgasnetz transportierte Gas zu 10 % aus Wasserstoff und zu 90 % aus Methangas besteht, finden bei der Verbrennung folgende Prozesse statt:

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

$2\ H_2 + \ O_2 \rightarrow 2\ H_2O$

Hier wird nur bei der ersten Reaktion, der Verbrennung von Methan, auch Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Der stoffmengenbezogene Brennwert von Wasserstoff errechnet sich analog über

$H_{\text{Wasserst..;Stoffm.}} = H_{\text{Wasserst.}} \cdot M_{\text{Wasserst.}} = 140\ \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 280\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

und damit der Brennwert des Gasgemisches zu

$H_{\text{Gemisch}} = 0{,}9 \cdot H_{\text{Meth.;Stoffm.}} + 0{,}1 \cdot H_{\text{Wasserst..;Stoffm.}} = 820\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

Analog zur obigen Rechnung lässt sich der Verbrauch an Gasgemisch zu

$n_{\text{Gemisch}} = \frac{3600\ \text{kJ}}{820\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4{,}39\ \text{mol}$

berechnen. Von diesem sind 90 % Methangas, womit sich die Kohlenstoffdioxid-Emissionen zu

$m_{\text{Kohlenstoffdioxid}} = 4{,}39\ \text{mol} \cdot 0{,}9 \cdot 44\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 174\ \text{g}$

berechnen. Die prozentuale Einsparung beträgt folglich

$\frac{180\ g - 174\ g}{180\ g} \cdot 100\ \% = 3{,}3\ \%.$

Hier wird nur bei der ersten Reaktion, der Verbrennung von Methan, auch Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Der Brennwert des Gasgemisches errechnet sich über

$H_{\text{Gemisch}} = 0{,}9 \cdot H_{\text{Methan}} + 0{,}1 \cdot H_{\text{Wasserstoff}} = 57\ kJ \cdot g^{-1}.$

Analog zur obigen Rechnung lässt sich der Verbrauch an Gasgemisch zu

$m_{\text{Gemisch}} = \frac{3600\ kJ}{57\ kJ \cdot g^{-1}} = 63{,}16\ g$

berechnen. Von dem Gemisch sind 90 % Methangas, also

$m_{\text{Methan}} = 63{,}16\ g \cdot 0{,}9 = 56{,}84\ g.$

Die Stoffmenge Methan errechnet sich also zu

$n_{Methan} = \frac{56{,}84\ g}{16\ g \cdot mol^{-1}} = 3{,}55\ mol.$

Womit sich die Kohlenstoffdioxid-Emissionen zu

$m_{\text{Kohlenstoffdioxid}} = 3{,}55\ mol \cdot 44\ g \cdot mol^{-1} = 156\ g$

berechnen. Die prozentuale Einsparung beträgt folglich

$\frac{198\ g - 156\ g}{198\ g} \cdot 100\ \% = 21{,}2\ \%$.

h)

Der Prozess heißt Hochofenprozess.

$2\ Fe_2O_3 + 3\ C \rightarrow 4\ Fe + 3\ CO_2$

Das problematische Edukt ist Koks, welches im Verlauf des Prozesses zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt wird.

Es wird gewöhnlich aus (Stein-)Kohle hergestellt.

i)

Die bei der Stahlgewinnung mit Wasserstoff ablaufende Redoxreaktion lautet:

$Fe_2O_3 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ Fe + 3\ H_2O$

Alternative Formulierung in zwei Gleichungen

$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2\ FeO + H_2O$

$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$

Das entstehende Roheisenprodukt ist ein Feststoff, da die Temperaturen für ein Aufschmelzen nicht hoch genug sind. Es enthält weiterhin größere Mengen an Verunreinigungen, da diese nicht wie beim Hochofenprozess eingeschlackt werden.

j)

Die Reaktionsenthalpie der nach der obigen Reaktionsgleichung ablaufende Roheisengewinnung berechnet sich als Differenz der Summen der mit den stöchiometrischen Faktoren multiplizierten Bildungsenthalpien der Produkte und der Edukte. Folglich:

$\Delta H_R = 3 \cdot \Delta H_f^0(H_2O) + 2 \cdot \Delta H_f^0(Fe) - 3 \cdot \Delta H_f^0(H_2) - \Delta H_f^0(Fe_2O_3)$

Da elementares Eisen und elementarer Wasserstoff eine Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_f^0 = 0\ kJ \cdot mol^{-1}$ haben, errechnet sich die Reaktionsenthalpie zu:

$\Delta H_R = \left(3 \cdot \left(-242\ kJ \cdot mol^{-1}\right)\right) + \left(2 \cdot 0\ kJ \cdot mol^{-1}\right) - \left(3 \cdot 0\ kJ \cdot mol^{-1}\right) - \left(-1118\ kJ \cdot mol^{-1}\right) = 392\ kJ \cdot mol^{-1}$

1 t (1000000 g) Roheisen entsprechen nun einer Stoffmenge an Roheisen von

$n_{Fe} = \frac{1000000\ g}{55{,}85\ g \cdot mol^{-1}} = 17905\ mol$

Da sich die oben errechnete Reaktionsenthalpie auf 2 mol Eisen bezieht, muss die entsprechende Stoffmenge noch halbiert werden. Zu der Herstellung wird eine Energiemenge von

$E = 8952{,}5\ mol \cdot 392\ kJ \cdot mol^{-1} = 3{,}509\ GJ$ benötigt.

Internationale ChemieOlympiade

Klausur zur 2. Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Name, Vorname:_____

Bundesland:_____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

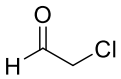
Zeit	180 min
Name	Schreibe deinen Namen auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Bundesland	Schreibe dein Bundesland auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Atommassen	Benutze nur das vorgegebene Periodensystem
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts Anderes wird gewertet
Ersatzantwortbögen	Nutze ein leeres Blatt und schreibe Namen, Vornamen, Bundesland und Aufgabennummer darauf
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird nicht bewertet

Viel Erfolg!

Aufgabe 2-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuze die korrekte/n Antwort/en **an**. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine Antwortmöglichkeit korrekt sein. Es ist stets mindestens eine Antwortmöglichkeit richtig.

a) In welcher Verbindung gibt es ein Kohlenstoffatom mit der Oxidationszahl 0?

☐	☐	☐	☐	☐
				

b) Für die Elemente einer Hauptgruppe im Periodensystem nimmt im Allgemeinen von oben nach unten…

☐	☐	☐	☐	☐
… der Atomradius zu.	… die Ionisierungs-energie zu.	… die Elektro-negativität ab.	… die Elektronen-affinität zu.	… die Elektronen-affinität ab.

c) Welches Salz ist in Wasser unlöslich?

☐	☐	☐	☐	☐
NaCl	LiCl	$BaCl_2$	$FeCl_3$	keine dieser Antworten

d) Angenommen die folgenden Verbindungen werden in Wasser gelöst und es wird etwas Phenolphthalein zugegeben. Bei welcher Lösung tritt eine Pinkfärbung auf?

☐	☐	☐	☐	☐
NH_3	NH_4Cl	K_2CO_3	LiBr	Na_2S

e) Wie lautet der Trivialname von Trichlormethan?

☐	☐	☐	☐	☐
Tri(chlor)	Haloform	Antichlor	Chloroform	Phosgen

f) In welcher Verbindung gibt es ein Atom mit der Oxidationszahl +IV?

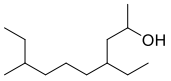
☐	☐	☐	☐	☐
Fe_3O_4	CH_4	FeS_2	K_2SO_4	NiO_2

g) Welches Nukleotid entsteht beim α-Zerfall von ^{222}U?

☐	☐	☐	☐	☐
^{218}Pu	^{218}Th	^{226}Pu	^{220}Th	^{218}Pa

h) Ein Katalysator in einer chemischen Reaktion bewirkt…

☐	☐	☐	☐	☐
… keinen Einfluss auf die Reaktions-geschwindigkeit.	… eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Eduktseite.	… eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite.	… keine Verschiebung des Gleichgewichts.	… einen schnelleren Ablauf der Reaktion.

i) Wie lautet der IUPAC-Name der folgenden Verbindung? 

☐	☐	☐	☐	☐
3-Methyl-7-ethyldecan-9-ol	7-Ethyl-3-methyl-9-hydroxydecan	4,8-Diethylnonan-2-ol	4-Ethyl-8-methyldecan-2-ol	2-Hydroxy-4,8-diethylnonan

j) Welche Eigenschaften treffen auf ideale Gase zu?

☐	☐	☐	☐	☐
Ideale Gasteilchen haben kein Volumen.	Ideale Gasteilchen wechselwirken miteinander.	Ideale Gase haben bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1013 hPa ein Molvolumen von 24 L/mol.	Bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge nimmt der Druck proportional zum Volumen zu.	Bei konstantem Volumen und konstantem Druck verhält sich die Stoffmenge umgekehrt proportional zur Temperatur.

Aufgabe 2-02 — Thermodynamik – It's not rocket science! Oder doch? — 15 Punkte

Gemische aus Hydrazin (N_2H_4) und Distickstofftetroxid (N_2O_4) werden häufig als Raketentreibstoff eingesetzt. Genau genommen handelt es sich dabei um einen Flüssigtreibstoff, da beide Stoffe in der flüssigen Phase vorliegen. Bei der Reaktion zwischen den beiden Komponenten des Treibstoffs entstehen Stickstoff und Wasserdampf. In Tabelle 1 sind die thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Verbindungen gegeben.

	$N_2H_4(l)$	$N_2O_4(l)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$
ΔH_f^0 / kJ · mol^{-1}	50,6	– 19,6	0	– 241,8
S^0 / J · mol^{-1} · K^{-1}	121,5	209,2	191,6	188,8

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien beteiligter Verbindungen.

a) ***Formuliere*** *die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion unter Angabe der Aggregatzustände.*

b) ***Berechne*** *die Reaktionsenthalpie der Reaktion bei Standardbedingungen.* ***Gib an****, ob die Reaktion exotherm oder endotherm verläuft.*

c) ***Berechne*** *die mit der Reaktion verbundene Änderung der freien Enthalpie und* ***gib an****, ob die Reaktion bei Standardbedingungen freiwillig abläuft. Verwende* $\Delta H_R^0 = -1000\ kJ \cdot mol^{-1}$ *, falls du Aufgabenteil b) nicht gelöst hast.*

Die gasförmigen Reaktionsprodukte besitzen Temperaturen von bis zu 4000 K und strömen sehr schnell aus dem Raketentriebwerk heraus, sodass sie der Rakete einen Schub nach oben verleihen und diese abhebt. Wirken auf eine beschleunigende Rakete keine weiteren Kräfte, lässt sich die Endgeschwindigkeit v_{max} der Rakete wie folgt aus der Masse der Rakete und dem spezifischen Impuls des Treibstoffs berechnen:

$$v_{max} = Spezifischer\ Impuls\ des\ Treibstoffs \cdot \ln\left(\frac{Vollmasse\ der\ Rakete}{Leermasse\ der\ Rakete}\right)$$

Der spezifische Impuls der Treibstoffmischung aus Hydrazin und Distickstofftetroxid beträgt bei einem Druck von 1 bar $p_{\mathrm{Spez}} = 2865\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$. Gehe für die folgenden Teilaufgaben von einer exemplarischen Rakete aus, die eine Leermasse von 5 t besitzt und mit 45 t Treibstoff beladen ist.

d) ***Berechne**, welche Masse der Treibstoffladung dabei jeweils auf Hydrazin und Distickstofftetroxid anfällt, wenn die beiden Komponenten nach vollständiger Reaktion vollständig verbraucht sind. **Gib** dein Ergebnis in Tonnen mit drei Dezimalstellen **an**.*

e) ***Berechne** das Volumen der gasförmigen Produkte, die bei der Reaktion des gesamten Treibstoffs der exemplarischen Rakete entstehen. Gehe dabei von einer Temperatur von 4000 K und einem Umgebungsdruck von 1 bar aus. Falls du Aufgabenteil d) nicht gelöst hast, rechne mit einer Masse von 27,000 t für Distickstofftetroxid.*

f) ***Berechne*** *die Geschwindigkeit, die diese Rakete bei vollständiger Reaktion des Treibstoffs maximal erreichen kann.*

Die Komponente Distickstofftetroxid verdampft bei 21 °C. In der Gasphase steht Distickstofftetroxid gemäß folgender Gleichung mit Stickstoffdioxid im Gleichgewicht:

$$\mathrm{N_2O_4(g)} \leftrightharpoons 2\ \mathrm{NO_2(g)} \qquad \Delta H_R^0 = 57\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

g) ***Gib*** *jeweils* ***an****, wie sich die Gleichgewichtslage ändert, wenn man*

(i) die Temperatur erhöht

(ii) den Druck verringert

(iii) einen Katalysator hinzugibt

(iv) die Stickstoffdioxidkonzentration erhöht. Nimm dabei an, dass sich das Gasgemisch in einem Behälter befindet, dessen Volumen sich durch die Stickstoffdioxidzugabe nicht ändert.

Aufgabe 2-03 — Kinetik – It's not rocket science! Oder doch? — 30 Punkte

Als erfahrener Kinetiker wurdest du beauftragt, an der Vorbereitung einer Weltraummission mitzuarbeiten – eine komplexe Aufgabe, bei der dir dein Wissen aus der chemischen Kinetik in vielen Situationen weiterhelfen kann, auch wenn es auf den ersten Blick oft nicht so scheinen mag.

a) ***Begründe*** *jeweils, ob die folgenden Größen in den beschriebenen Situationen besser durch eine Kinetik 0. oder 1. Ordnung beschrieben werden können.*

(i) *Der Füllstand des Trinkwassertanks eines Raumschiffs, wenn dieser nur der Versorgung der gleichbleibenden täglichen Bedürfnisse der Besatzung dient.*

(ii) *Der Druck im Sauerstofftank eines Raumschiffs, in dem eine Gasreserve unter Druck aufbewahrt wird, der jedoch aus einem ungeeigneten Material konstruiert wurde, sodass durch Diffusion kontinuierlich Gas in den Weltraum verloren geht.*

Deine Hauptaufgabe ist es jedoch, neue, besonders effiziente Treibstoffe für Raketentriebwerke zu erforschen. Dabei bist du auf den vielversprechenden gasförmigen Treibstoff ICHO-42 gestoßen, der mit Sauerstoff heftig reagiert. Um mehr über die Reaktion zu erfahren, lässt du Gasgemische aus ICHO-42 und O_2 in verschiedenen Zusammensetzungen bei sonst gleichen Bedingungen (Gesamtdruck p_0) miteinander reagieren und misst anhand der freigesetzten Energie jeweils die relative Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Reaktion:

Mischungsverhältnis (auf Volumen bezogen)	p_{ICHO42}	$p_{\mathrm{O_2}}$	v_0 in relativen Einheiten
25 % ICHO-42 + 75 % O_2	$0{,}25 \cdot p_0$	$0{,}75 \cdot p_0$	72,6
50 % ICHO-42 + 50 % O_2	$0{,}5 \cdot p_0$	$0{,}5 \cdot p_0$	64,4
75 % ICHO-42 + 25 % O_2	$0{,}75 \cdot p_0$	$0{,}25 \cdot p_0$	24,2

b) ***Gib*** *anhand der Messwerte die jeweilige ganzzahlige Reaktionsordnung von ICHO-42 und O_2* ***an***.

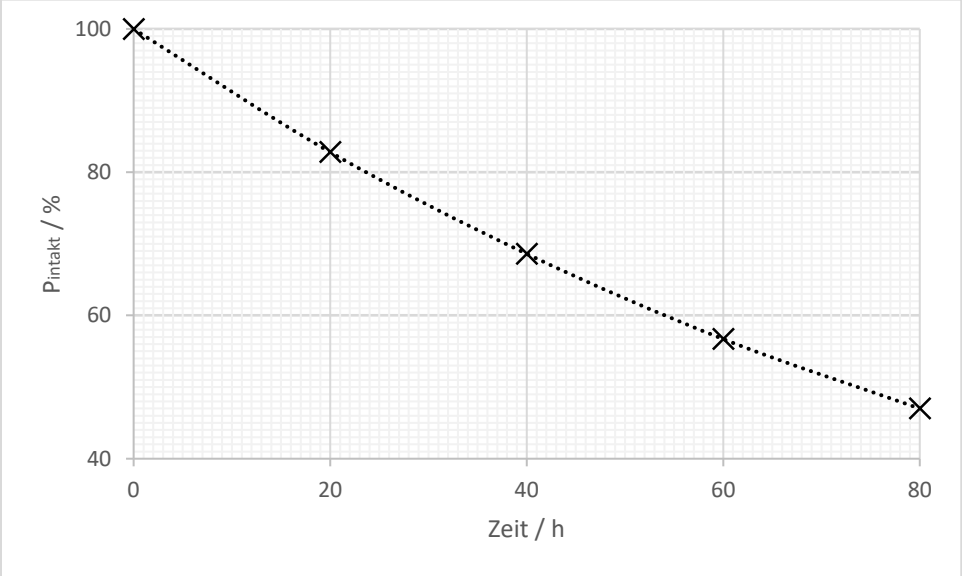
c) *Bei welchem ungefähren Mischungsverhältnis von ICHO-42 und O_2 wird v_0 bei sonst gleichen Bedingungen maximal?* ***Kreuze*** *die richtige Antwort* ***an***.

☐	☐	☐	☐	☐
17 % ICHO-42 + 83 % O2	25 % ICHO-42 + 75 % O2	33 % ICHO-42 + 67 % O2	67 % ICHO-42 + 33 % O2	Darüber ist keine eindeutige Aussage möglich.

d) *In welchem Mischungsverhältnis müssen ICHO-42 und O2 gemischt werden, damit die Reaktion zwischen den beiden Komponenten stöchiometrisch vollständig ablaufen kann?* ***Kreuze*** *die richtige Antwort* ***an***.

☐	☐	☐	☐	☐
33 % ICHO-42 + 67 % O_2	50 % ICHO-42 + 50 % O_2	67 % ICHO-42 + 33 % O_2	25 % ICHO-42 + 75 % O_2	Darüber ist keine eindeutige Aussage möglich.

Nachdem du nun das richtige Mischungsverhältnis erforscht hast, widmest du dich der Lagerung von ICHO-42. Leider musst du dabei feststellen, dass sich ICHO-42 bei Raumtemperatur langsam selbst zersetzt und so an Qualität verliert. Um dies zu untersuchen, lagerst du einige Proben des Treibstoffs unterschiedlich lange bei 25 °C und bestimmst dann jeweils, welcher prozentuale Anteil P_{intakt} von ICHO-42 noch intakt, also nicht zerfallen ist. Die Ergebnisse sind folgend dargestellt.



Zeit / h	**P_{intakt} / %**
0	100
20	82,8
40	68,6
60	56,7
80	47,0

Damit ICHO-42 noch eine gute Qualität für Raketentriebwerke besitzt, sollte der zerfallene Anteil nicht mehr als 8 % betragen.

e) ***Bestimme*** *graphisch, wie lange der Treibstoff demzufolge bei 25 °C gelagert werden kann, sodass seine Qualität noch gut ist.*

Die Messdaten legen nahe, dass der Zerfall von ICHO-42 einer Kinetik 1. Ordnung folgt und durch folgendes experimentelles Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden kann:

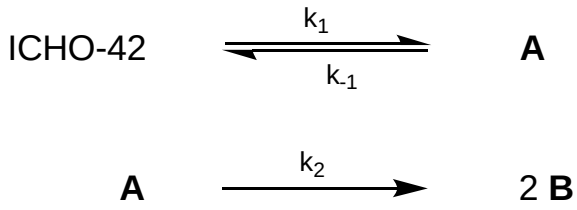
$$\frac{dp_{ICHO42}}{dt} = -k_{eff} \cdot p_{ICHO42}$$

f) ***Weise*** *durch eine geeignete graphische Auftragung der Messdaten* ***nach****, dass der Zerfall von ICHO-42 tatsächlich einer Kinetik 1. Ordnung folgt und* ***bestimme*** *anhand deiner Auftragung die Geschwindigkeitskonstante* k_{eff} *der Zersetzungsreaktion in der Einheit* h^{-1}.

Durch weitere Untersuchungen konntest du herausfinden, dass für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{eff} das Arrhenius-Gesetz mit dem Parameter E_A = 86,0 kJ/mol gilt.

g) ***Berechne**, um welchen Faktor die maximal mögliche Lagerzeit von ICHO-42 verlängert werden kann, wenn der Treibstoff statt bei 25 °C bei 0 °C gelagert wird.*

Trotz der erfolgsversprechenden Aussicht, dass eine Lagerung bei geringeren Temperaturen das Problem der Zersetzung von ICHO-42 bereits lösen könnte, willst du dem Zerfall des Treibstoffs näher auf den Grund gehen. Du vermutest, dass der Mechanismus des Zerfalls wie folgt sein könnte: ICHO-42 isomerisiert langsam zu einer Spezies **A**, die dann entweder zurück zu ICHO-42 reagiert oder schnell in zwei Äquivalente einer Verbindung **B**, dem finalen Zerfallsprodukt, zerfällt. Dieser Mechanismus steht in Einklang mit dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz.



h) ***Gib** Ausdrücke für die Änderungsraten $\frac{dp_{ICHO42}}{dt}$, $\frac{dp_A}{dt}$ und $\frac{dp_B}{dt}$ in Abhängigkeit von p_{ICHO42}, p_A und p_B sowie den Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_{-1} und k_2 **an**.*

i) ***Erläutere*** *kurz, was man unter dem Quasistationaritätsprinzip versteht und* ***begründe****, dass dieses sinnvoll auf* **A** *angewendet werden kann.*

j) ***Leite*** *unter Verwendung des Quasistationaritätsprinzips für* **A** *das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall von ICHO-42 her und* ***drücke*** k_{eff} *in Abhängigkeit von* k_1, k_{-1} *und* k_2 ***aus****.*

Aufgabe 2-04 — Kunterbunt: Kreuz und quer durchs Periodensystem — 19,5 Punkte

Vor etwas mehr als 150 Jahren entdeckten Lothar Meyer und Dmitrij Mendeleev unabhängig voneinander, dass sich die 63 damals bekannten chemischen Elemente systematisch anordnen ließen. Aus dieser Systematik konnten sogar Vorhersagen über Eigenschaften noch unbekannter Elemente getroffen werden. Der Vorläufer unseres modernen Periodensystems der Elemente (PSE) war geboren.

a) ***Vervollständige*** *den Lückentext über das PSE. Nutze dazu Zahlen sowie die folgenden Begriffe: Periode(n), Gruppe(n), zu, ab, auf, mehr, weniger, gleich viele, Nukleon(en), Proton(en), Neutron(en).*

Hinweis: Manche Zahlen oder Begriffe müssen mehrfach, andere gar nicht verwendet werden.

Im PSE sind die Elemente _____-steigend nach der Anzahl ihrer _____ angeordnet. Anhand der Elektronenkonfiguration ergibt sich eine Anordnung aus _____ _____ (Spalten) und _____ _____ (Zeilen). Elemente einer _____ haben chemisch sehr ähnliche Eigenschaften. Dies liegt daran, dass sie _____ Valenzelektronen besitzen.

Aufgrund der Periodizität der Eigenschaften lassen sich folgende Tendenzen im PSE erkennen:

- Der Atomradius nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten _____ und von links nach rechts _____.
- Die erste Ionisierungsenergie nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten _____ und von links nach rechts _____.
- Die Elektronegativität nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten _____ und von links nach rechts _____.

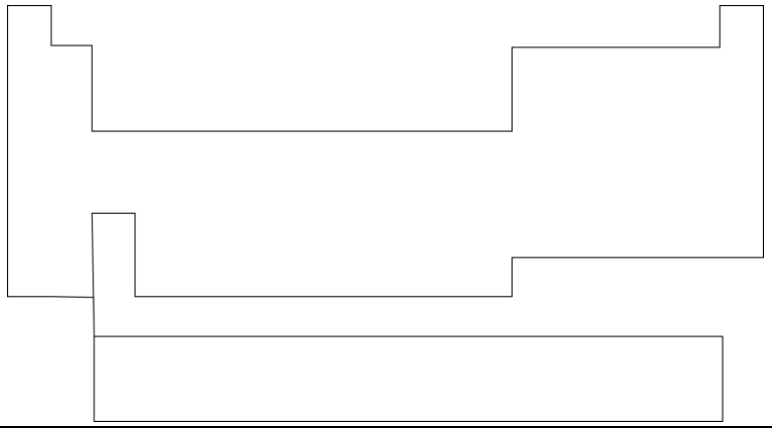
Im modernen PSE sind _____ Metalle als Nichtmetalle zu finden. Unter Standard-bedingungen sind genau _____ Elemente flüssig.

b)

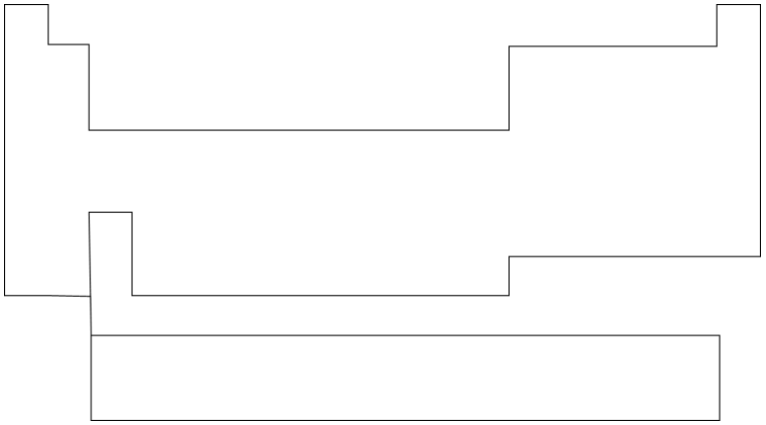
(i) ***Kennzeichne*** *im ersten leeren Periodensystem durch Umkreisen und Beschriften die Gruppen der Alkalimetalle, Chalkogene, Edelgase, Erdalkalimetalle und Halogene. Die jeweiligen Elemente müssen nicht benannt werden.*

(ii) ***Kennzeichne*** *im zweiten leeren Periodensystem durch Schraffieren die unter Standardbedingungen gasförmigen Elemente.*

i.



ii.



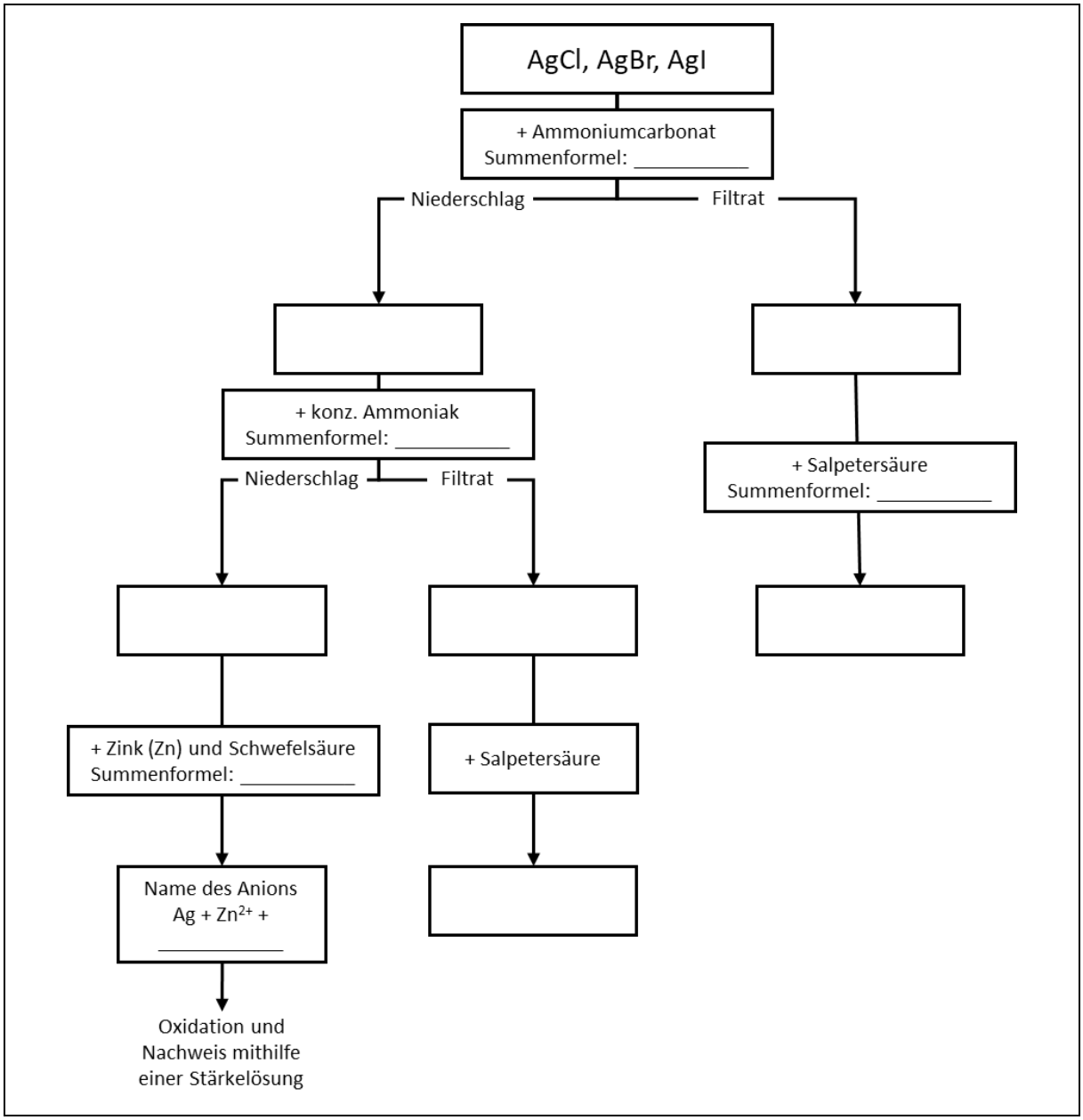
c) ***Ordne*** *den Alkalimetall-Ionen Lithium, Natrium, Kalium und Caesium die richtigen Flammenfärbungen* ***zu*** *(gelb, karminrot, hellviolett, blauviolett). Mit welchem Hilfsmittel lässt sich die blasse Farbe der Kalium-Flamme gegenüber der dominanten Natrium-Farbe besser erkennen?*

d) ***Nenne*** *genau zwei Elemente, deren Verbindungen eine grüne Flammenfärbung zeigen können.*

Als Trennungsgang bezeichnet man eine Abfolge von Waschschritten mit verschiedenen Reagenzien, mit denen verschiedene Ionen voneinander separiert und anschließend einzeln nachgewiesen werden können.

Mit Silbernitratlösung versetzt fallen aus salpetersaurer Lösung die Silberhalogenide AgCl, AgBr und AgI aus.

e) ***Ergänze*** *das folgende Schema des Halogenidtrennungsgangs.* ***Gib*** *in den Kästchen jeweils die Summenformel(n) des/der jeweils erhaltenen Stoffs/Stoffe* ***an*** *und* ***ergänze*** *auf den Strichen die Summenformeln der genannten Stoffe.*



f) ***Stelle*** *für die folgenden Reaktionen stöchiometrisch ausgeglichene Reaktionsgleichungen* ***auf****:*

(i) Reaktion von elementarem Natrium mit Wasser.

(ii) Thermitreaktion (Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Aluminium).

(iii) Komproportionierung (= Synproportionierung) von Kaliumpermanganat mit Mangan(II)-chlorid zu Braunstein im basischen Millieu.

Aufgabe 2-05 Cerimetrie 28,5 Punkte

Cer (Ordnungszahl: 58) ist mit Abstand das am häufigsten auftretende Lanthanoid. In der untenstehenden Abbildung ist die relative Häufigkeit der Lanthanoide normiert auf die Häufigkeit von Yttrium gezeigt.

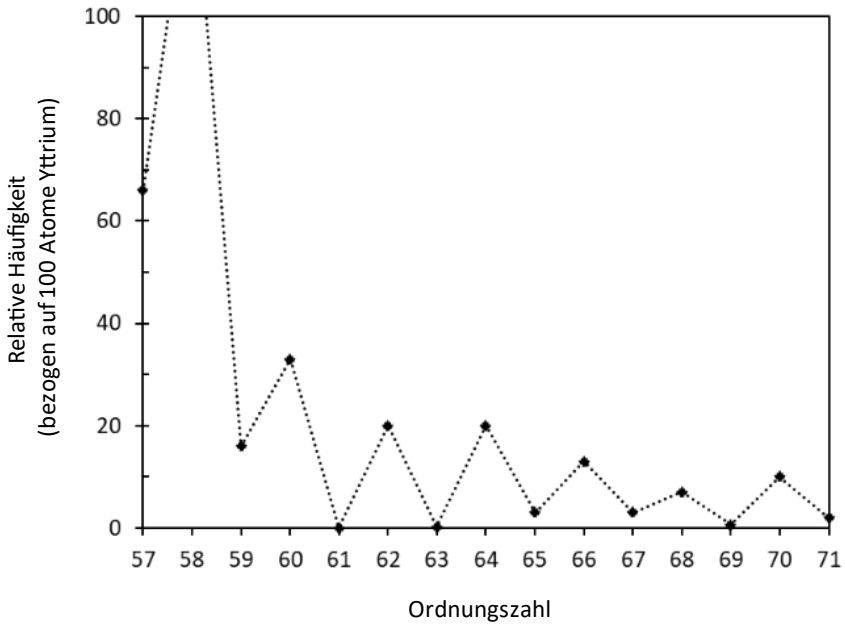


Abbildung 1: Relative Häufigkeit der Lanthanoide in der Erdkruste. Die gepunktete Linie dient nur der Blickführung. (nach: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 103. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 2007, S. 2291)

a) ***Beschreibe*** *in maximal zwei Sätzen, was die Harkins'sche Regel über relative Elementhäufigkeiten im Universum aussagt.*

Weltweit werden jährlich rund 10.000 Tonnen des sogenannten Cer-Mischmetalls in der Metallurgie eingesetzt. Cer-Mischmetall ist eine Legierung, die zu etwa 50 % aus Cer, 25 % aus Lanthan, 15 % aus Neodym sowie zu ca. 10 % aus anderen Lanthanoiden besteht (Massenanteile).

b) ***Berechne*** *das Stoffmengenverhältnis von Cer : Lanthan : Neodym in der Legierung.*

Die bevorzugte Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +3. Lanthan, Gadolinium und Lutetium-Kationen sind sogar ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 stabil.

c) ***Begründe*** *die hohe Stabilität der dreiwertigen Kationen dieser Elemente, indem du für alle drei Elemente jeweils die Elektronenkonfiguration für das Element und das entsprechende Ion angibst.*

Es gibt einige Lanthanoide, die auch in den Oxidationsstufen +2 und + 4 stabil sind.

d) ***Begründe*** *mithilfe von Elektronenkonfigurationen, welches der Kationen der folgenden Reihen (i. und ii.) am stabilsten ist:*

i) Ce^{2+}, Sm^{2+}, Gd^{2+}, Er^{2+} *und* Eu^{2+}

ii) Ce^{4+}, Sm^{4+}, Gd^{4+}, Er^{4+} *und* Eu^{4+}

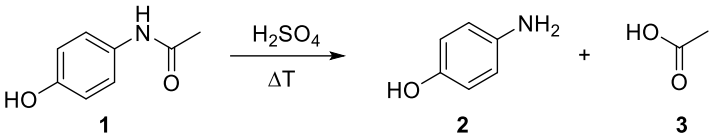
Die Lanthanoide sind aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfigurationen chemisch einander sehr ähnlich. Trennen lassen sie sich aber über fraktionierte Fällung mit Basen wie Ammoniak.

e) ***Gib an****, ob bei der Zugabe einer Base zuerst schwere Lanthanoide (wie Ytterbium oder Lutetium) oder leichte Lanthanoide (wie Lanthan oder Cer) ausfallen.* ***Begründe*** *deine Zuordnung mithilfe des HSAB-Prinzips.* ***Gib*** *auch die allgemeine Summenformel des Niederschlags* ***an****.*

Die Cerimetrie ist ein chemisches Analyseverfahren, bei dem ausgenutzt wird, dass sich Ce^{4+} leicht zu Ce^{3+} reduzieren lässt (E_0 = +1,71 V). Da der Farbumschlag von gelb nach farblos schwer zu erkennen ist, wird häufig als Redoxindikator Ferroin (E_0 = +1,06 V, Farbumschlag von rot nach blau) eingesetzt.

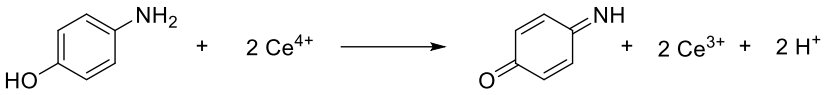
f) ***Nenne*** *drei Kriterien, die bei der Auswahl eines geeigneten Redoxindikators grundsätzlich zu beachten sind.*

Die quantitative Bestimmung von Paracetamol erfolgt mittels Cerimetrie. Paracetamol ($C_8H_9NO_2$, **1**) wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dabei zu **2** und **3** hydrolysiert.



1 **2** **3**

Nach Zugabe von Ferroinlösung und verdünnter Salzsäure wird mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert, dabei wird **2** zu **4** oxidiert.



2 **4**

g) ***Benenne*** *die Verbindungen **2**, **3** und **4**.*

2	**3**	**4**

h) ***Bestimme****, welches Atom / welche Atome bei der Umsetzung von Verbindung **2** zu Verbindung **4** oxidiert werden. Nimm deine Kennzeichnung vor, indem du die sich ändernden Oxidationszahlen in Verbindung **2** und **4** beschriftest.*

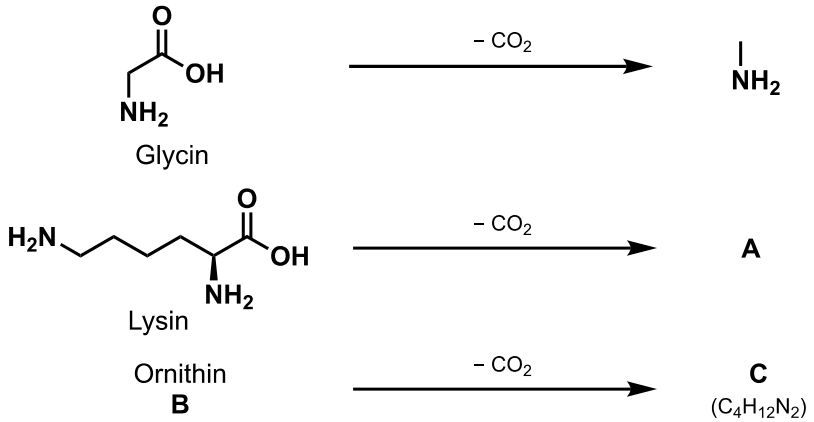
Der Wirkstoffgehalt einer Tablette mit Paracetamol soll überprüft werden. Dazu wird eine Tablette mit 50,0 mL verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, wobei sich das gesamte Paracetamol löst. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und auf 100 mL aufgefüllt. Von der Lösung werden 20,0 mL in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit 2 Tropfen Ferroin versetzt und mit 0,100 mol L^{-1} $Ce(SO_4)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Es werden 13,3 mL der $Ce(SO_4)_2$-Lösung verbraucht.

i) ***Berechne*** *den Paracetamolgehalt der Tablette in mg.*

Aufgabe 2-06 „Meine Fische stinken nicht!“ 15 Punkte

Der häufig unangenehm empfundene Geruch von Fischen kann auf Amine zurückgeführt werden. Diese organischen Stickstoffverbindungen können allgemein in primäre (ein Kohlenstoffsubstituent am Stickstoff), sekundäre (zwei Kohlenstoffsubstituenten) und tertiäre Amine (drei Kohlenstoffsubstituenten) unterteilt werden. Aber zurück zum stinkenden Fisch: Hier entstehen solche Amine durch Verwesung von organischem Material. Ein wichtiger Prozess ist die mikrobielle Zersetzung von Proteinen, wobei aus den α-Aminosäuren durch Decarboxylierung die entsprechenden Amine gebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung von Glycin, bei der das übelriechende Aminomethan gebildet wird.

Weitere unangenehm riechende Amine sind Cadaverin **A** und Putrescein **C**, die durch Decarboxylierung aus den α-Aminosäuren Lysin und Ornithin (**B**) gebildet werden.



a) ***Zeichne*** *die Strukturformeln von Cadaverin (**A**), Ornithin (**B**) und Putrescein (**C**).*
*Hinweis: Die Struktur von **C** weist keine Methylgruppen auf.*

A	**B**
C	

b) ***Bestimme*** *die absolute Stereochemie des gezeigten Enantiomers von Lysin entsprechend der CIP-Konvention.*

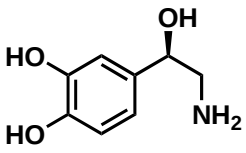
c) ***Kreuze an****, welcher pH-Wert beim Lösen von Lysin in Wasser zu erwarten ist.*

pH-Wert	1,4	3,6	5,4	7,0	9,7
	☐	☐	☐	☐	☐

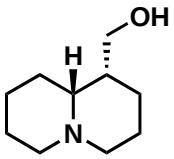
Die Stoffklasse der Amine umfasst eine sehr große Diversität verschiedener Strukturen.

d) ***Zeichne*** *alle Konstitutionsisomere der Summenformel $C_4H_{11}N$. Kennzeichne die Amine als primär (1°), sekundär (2°) und tertiär (3°).*

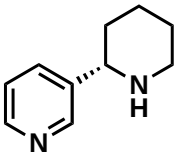
Amine besitzen – über ihre dominanten Gerüche hinaus – vielfältige Funktionen in der Natur. Drei Beispiele bioaktiver Amin-Naturstoffe sind die Verbindungen Noradrenalin, Lupinin und Anabasin.



Noradrenalin



Lupinin

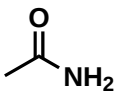


Anabasin

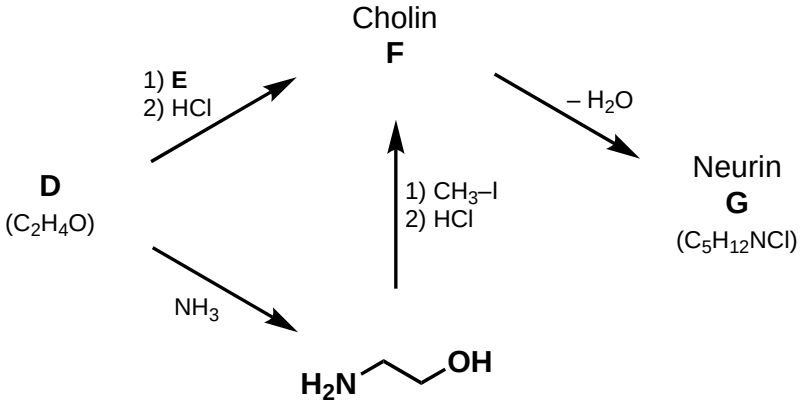
e) ***Kreuze an****, welche Aussagen über die Basizität der gezeigten Verbindungen korrekt sind.*

☐	Noradrenalin ist die basischste Verbindung dieser Reihe, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch den +M-Effekt des Aromaten aktiviert wird.
☐	Lupinin ist besonders basisch, da die Elektronendichte am Stickstoff durch drei Alkylsubstituenten (+I-Effekt) erhöht wird.
☐	Alle gezeigten Verbindungen sind aufgrund der am Stickstoffatom gebunden Kohlenstoffreste weniger basisch als Ammoniak.
☐	Anabasin ist nicht basisch, da es ein N–H-Proton aufweist und somit als Säure reagiert.

f) ***Kreuze an****, ob die getätigten Aussagen über Amine wahr oder falsch sind.*

	wahr	falsch
Amide (wie das gezeigte Acetamid) sind aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoff wesentlich basischer als Amine. 	☐	☐
Amine, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, können durch Extraktion mit einer sauren wässrigen Lösung in die wässrige Phase überführt werden.	☐	☐
Während Methanol eine Flüssigkeit ist, ist das entsprechende Aminomethan gasförmig. Dies ist auf die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen im Amin, verglichen mit dem Alkohol, zurückzuführen.	☐	☐
Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs sind Amine deutlich nukleophiler als Alkohole.	☐	☐
Bei der Reaktion eines sekundären Amins wie Anabasin mit einem Halogenalkan wird in einer nucleophilen Substitutionsreaktion selektiv ein entsprechendes tertiäres Amin gebildet.	☐	☐
Bei der Reaktion von primären Aminen mit Ketonen werden in einer Kondensationsreaktion Imine gebildet, während bei der entsprechenden Reaktion mit Aldehyden Nitrile entstehen.	☐	☐

Im menschlichen Körper spielt die Verbindung Cholin (**F**) sowohl als Neurotransmitter als auch als im Rahmen verschiedener Stoffwechselprozesse eine bedeutende Rolle. Im Labormaßstab kann Cholin ausgehend von 2-Aminoethanol und Iodmethan hergestellt werden. Eine alternative Syntheseroute geht direkt von der gasförmigen Verbindung **D** aus, die in großtechnischem Maßstab hergestellt wird. Bei der Verwesung von Lebewesen kann Cholin zum Naturstoff Neurin (**G**) umgesetzt werden.

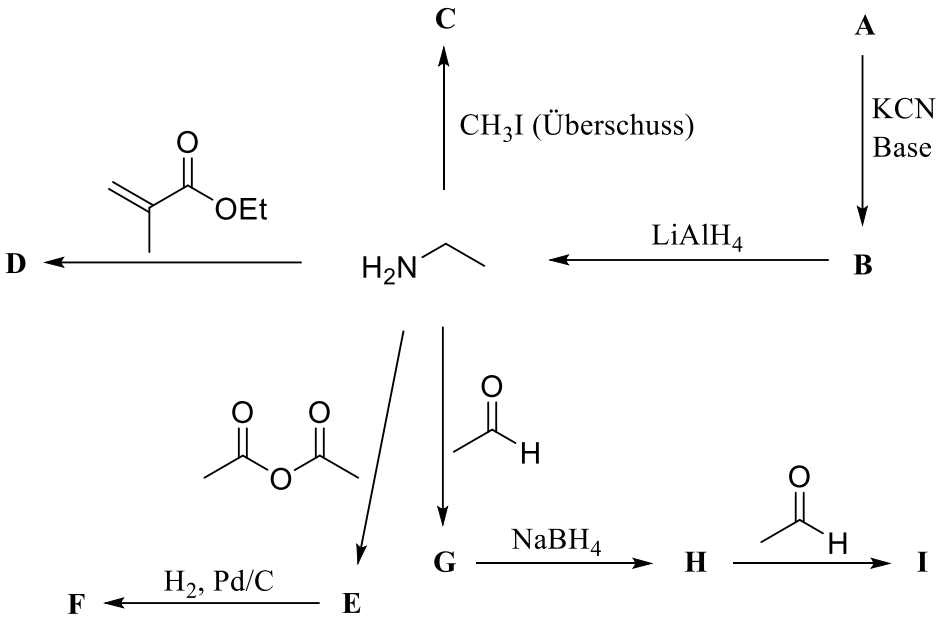


g) ***Zeichne*** *die Strukturen der Verbindungen* ***D***, ***E***, ***F*** *und* ***G***.

D	**E**
F	**G**

Aufgabe 2-07 — Amine – wichtige Bestandteile von Synthesen — 30 Punkte

Amine haben in der synthetischen Chemie eine große Bedeutung. Eine kleine Auswahl an Reaktionen ist hier dargestellt:



Hinweise: **A** enthält Brom. **F** hat eine molare Masse von 73 g/mol. Et = Ethyl.

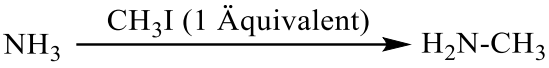
a) ***Gib*** *für die Stoffe* ***A*** *bis* ***I*** *die Strukturformeln* ***an***.
Tipp: Es ist sinnvoll, verkürzte Strukturformeln oder Skelettformeln zu verwenden.

A	**B**	**C**
D	**E**	**F**
G	**H**	**I**

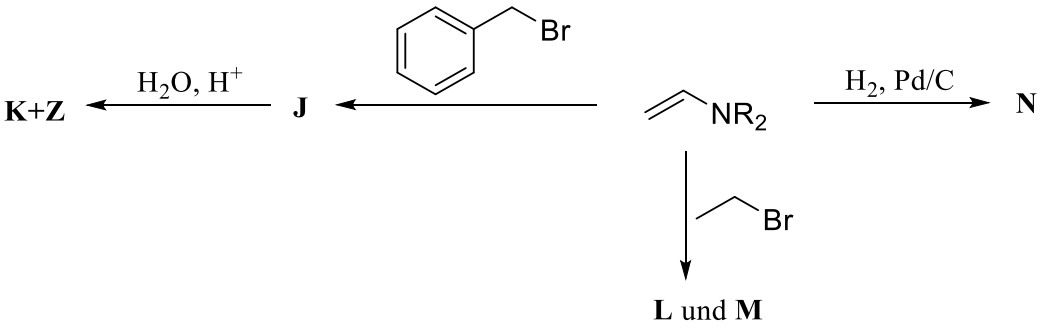
b) ***Kreuze an****, welcher Reaktionsmechanismus bei der Bildung von* ***C*** *vorliegt.*

S_N1	S_N2	E1	E2	S_NAr
☐	☐	☐	☐	☐

c) ***Begründe****, warum folgende Reaktion nicht zur effizienten Synthese von Methylamin geeignet ist.*



Die aus den Aminen herstellbaren Enamine sind eine interessante Stoffklasse, da sie an zwei Stellen nucleophile Substitutionen eingehen können. Wenn nur eine der beiden Stellen reagiert, wird die Reaktion selektiv genannt. Ausgewählte Reaktionen der Enamine sind folgend dargestellt:



Hinweise:

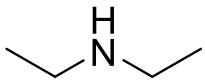
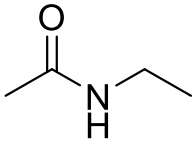
- Die Reste R sind an den Reaktionen nicht beteiligt.
- **J** entsteht in einer selektiven Reaktion.
- Die Summenformel von **K** ist $C_9H_{10}O$.
- Die Reaktion mit Bromethan ist nicht selektiv und es entstehen beide möglichen Produkte. **L** ist ein Salz, **M** ist nicht ionisch.

d) ***Gib*** *die Strukturformeln von* ***J*** *bis* ***N*** *sowie* ***Z*** ***an****.*

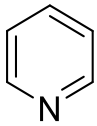
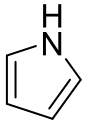
J	**K**	**L**
M	**N**	**Z**

Die Reaktivität verschiedener stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen hängt entscheidend von der molekularen Struktur ab.

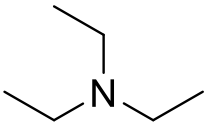
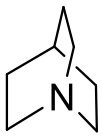
e) ***Kreuze an*** *und* ***begründe*** *kurz, welche Verbindung nucleophiler ist.*

	
☐	☐

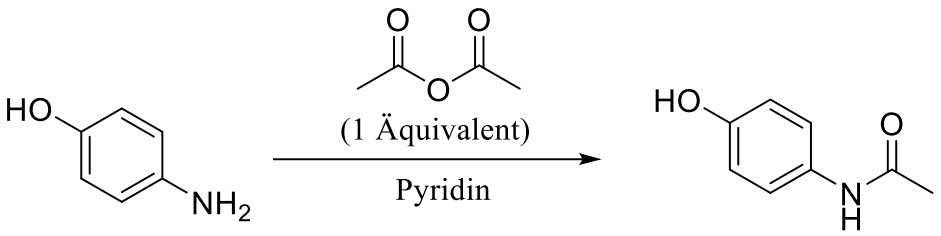
f) ***Kreuze an*** *und* ***begründe*** *kurz, welche Verbindung basischer ist.*

	
☐	☐

g) ***Kreuze an*** *und* ***begründe*** *kurz, welches Amin bei einer Substitutionsreaktion reaktiver ist.*

	
☐	☐

Wenn mehrere funktionelle Gruppen vorhanden sind, stellt sich die Frage nach der Chemoselektivität, d.h. welche funktionelle Gruppe bevorzugt reagiert.



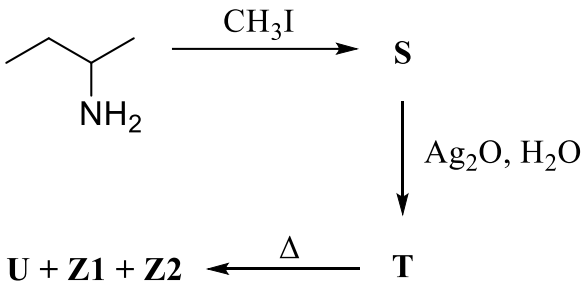
Hinweis: Pyridin fungiert in dieser Reaktion nur als Base.

*h) **Gib** den Namen der gebildeten funktionellen Gruppe **an**.*

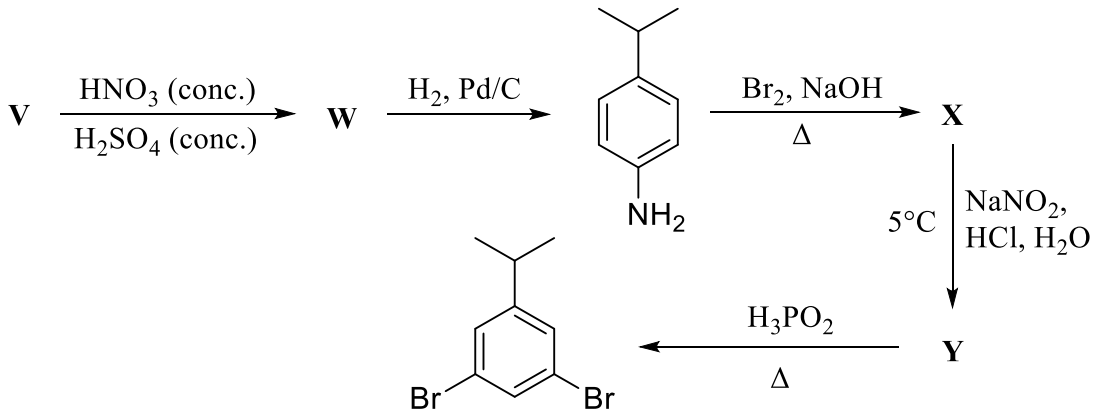
*i) **Kreuze** den Grund für die Chemoselektivität **an**.*

☐	Die Base deprotoniert die Hydroxylgruppe und die entstehende Alkoholat-Gruppe kann aufgrund der Ladung keine Substitutionsreaktion eingehen.
☐	Amine sind nucleophiler als Alkohole und reagieren daher zuerst.
☐	Im Reaktionsverlauf bildet sich zuerst der Ester durch Substitution an der Hydroxylgruppe, dieser ist aber instabil und lagert sich sofort zu dem Produkt um.
☐	Die Aromatizität des Edukts kann nur bei einer Reaktion an der Aminogruppe, nicht aber bei einer Reaktion an der Hydroxylgruppe, regeneriert werden, wodurch das aromatische Produkt als stabileres Produkt entsteht.

Die Chemie von Aminen ist noch deutlich vielseitiger. Zwei Beispiele sind nachfolgend gezeigt.



Hinweis: Die Summenformel von **T** ist $C_7H_{19}NO$. Bei der Bildung von **U** entstehen **Z1** und **Z2** als stöchiometrische Nebenprodukte.



Hinweis: V ist ein reiner Kohlenwasserstoff.

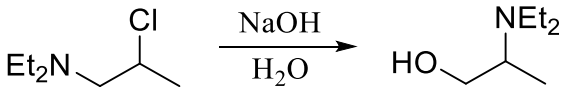
j) ***Gib*** *die Strukturformeln der Stoffe* ***S*** *bis* ***U***, ***Z1***, ***Z2*** *sowie* ***V*** *bis* ***Y*** ***an***.

<table>
<tr><td colspan="2">S</td><td>T</td><td>U</td></tr>
<tr><td colspan="2">Z1</td><td>Z2</td><td></td></tr>
<tr><td>V</td><td>W</td><td>X</td><td>Y</td></tr>
</table>

Die Bromierung des 4-Isopropylanilin zu Verbindung **X** wird im Basischen durchgeführt, da die Aminogruppe statt ortho-dirigierend im Sauren auch meta-dirigierend sein kann.

k) ***Begründe*** *kurz, warum Aminogruppen im Sauren meta-dirigierend werden.*

Eine weitere spannende Reaktion ist folgende:



l) ***Formuliere*** *den Reaktionsmechanismus der Reaktion.*

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung der 2. Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Name, Vorname:_____

Bundesland:_____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

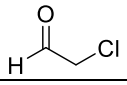
Zeit	180 min
Name	Schreibe deinen Namen auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Bundesland	Schreibe dein Bundesland auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Atommassen	Benutze nur das vorgegebene Periodensystem
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts Anderes wird gewertet
Ersatzantwortbögen	Nutze ein leeres Blatt und schreibe Namen, Vornamen, Bundesland und Aufgabennummer darauf
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird nicht bewertet

Viel Erfolg!

Aufgabe 2-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuze die korrekte/n Antwort/en **an**. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine Antwortmöglichkeit korrekt sein. Es ist stets mindestens eine Antwortmöglichkeit richtig.

a) In welcher Verbindung gibt es ein Kohlenstoffatom mit der Oxidationszahl 0?

☐	☐	☐	☐	X
				

b) Für die Elemente einer Hauptgruppe im Periodensystem nimmt im Allgemeinen von oben nach unten…

X	☐	X	☐	☐
… der Atomradius zu.	… die Ionisierungs-energie zu.	… die Elektro-negativität ab.	… die Elektronen-affinität zu.	… die Elektronen-affinität ab.

c) Welches Salz ist in Wasser unlöslich?

☐	☐	☐	☐	X
NaCl	LiCl	$BaCl_2$	$FeCl_3$	keine dieser Antworten

d) Angenommen die folgenden Verbindungen werden in Wasser gelöst und es wird etwas Phenolphthalein zugegeben. Bei welcher Lösung tritt eine Pinkfärbung auf?

X	☐	X	☐	X
NH_3	NH_4Cl	K_2CO_3	LiBr	Na_2S

e) Wie lautet der Trivialname von Trichlormethan?

☐	☐	☐	X	☐
Tri(chlor)	Haloform	Antichlor	Chloroform	Phosgen

f) In welcher Verbindung gibt es ein Atom mit der Oxidationszahl +IV?

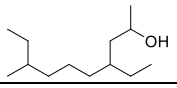
☐	☐	☐	☐	X
Fe_3O_4	CH_4	FeS_2	K_2SO_4	NiO_2

g) Welches Nukleotid entsteht beim α-Zerfall von ^{222}U?

☐	X	☐	☐	☐
^{218}Pu	^{218}Th	^{226}Pu	^{220}Th	^{218}Pa

h) Ein Katalysator in einer chemischen Reaktion bewirkt…

☐	☐	☐	X	X
… keinen Einfluss auf die Reaktions-geschwindigkeit.	… eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Eduktseite.	… eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite.	… keine Verschiebung des Gleichgewichts.	… einen schnelleren Ablauf der Reaktion.

i) Wie lautet der IUPAC-Name der folgenden Verbindung? 

☐	☐	☐	X	☐
3-Methyl-7-ethyldecan-9-ol	7-Ethyl-3-methyl-9-hydroxydecan	4,8-Diethylnonan-2-ol	4-Ethyl-8-methyldecan-2-ol	2-Hydroxy-4,8-diethylnonan

j) Welche Eigenschaften treffen auf ideale Gase zu?

X	☐	☐	☐	X
Ideale Gasteilchen haben kein Volumen.	Ideale Gasteilchen wechselwirken miteinander.	Ideale Gase haben bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1013 hPa ein Molvolumen von 24 L/mol.	Bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge nimmt der Druck proportional zum Volumen zu.	Bei konstantem Volumen und konstantem Druck verhält sich die Stoffmenge umgekehrt proportional zur Temperatur.

Aufgabe 2-02 — Thermodynamik – It's not rocket science! Oder doch? — 15 Punkte

Gemische aus Hydrazin (N_2H_4) und Distickstofftetroxid (N_2O_4) werden häufig als Raketentreibstoff eingesetzt. Genau genommen handelt es sich dabei um einen Flüssigtreibstoff, da beide Stoffe in der flüssigen Phase vorliegen. Bei der Reaktion zwischen den beiden Komponenten des Treibstoffs entstehen Stickstoff und Wasserdampf. In Tabelle 1 sind die thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Verbindungen gegeben.

	$N_2H_4(l)$	$N_2O_4(l)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$
ΔH_f^0 / kJ · mol^{-1}	50,6	– 19,6	0	– 241,8
S^0 / J · mol^{-1} · K^{-1}	121,5	209,2	191,6	188,8

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien beteiligter Verbindungen.

a) ***Formuliere*** *die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion unter Angabe der Aggregatzustände.*

$$2\,N_2H_4(l) + N_2O_4(l) \rightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

b) ***Berechne*** *die Reaktionsenthalpie der Reaktion bei Standardbedingungen.* ***Gib an****, ob die Reaktion exotherm oder endotherm verläuft.*

Es gilt: $\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0\,(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Edukte})$.
Somit:

$$\Delta H_R^0 = 4 \cdot \Delta H_f^0(H_2O) + 3 \cdot \Delta H_f^0(N_2) - \left(2 \cdot \Delta H_f^0(N_2H_4) + \Delta H_f^0(N_2O_4)\right)$$
$$= 4 \cdot (-241{,}8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \cdot 0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 50{,}6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-19{,}6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) =$$
$$-1048{,}8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta H_R^0 < 0$, die Reaktion verläuft also exotherm.

c) ***Berechne*** *die mit der Reaktion verbundene Änderung der freien Enthalpie und* ***gib an****, ob die Reaktion bei Standardbedingungen freiwillig abläuft. Verwende* $\Delta H_R^0 = -1000\ kJ \cdot mol^{-1}$ *, falls du Aufgabenteil b) nicht gelöst hast.*

$$\Delta S_R^0 = S^0(\text{Produkte}) - S^0(\text{Edukte})$$
$$= (4 \cdot S^0(H_2O) + 3 \cdot S^0(N_2)) - \left(2 \cdot S^0(N_2H_4) + S^0(N_2O_4)\right)$$
$$= 4 \cdot 188{,}8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 3 \cdot 191{,}6\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2 \cdot 121{,}5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 209{,}2\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$= 877{,}8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0 = -1048{,}8 \cdot 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298{,}15\ \text{K} \cdot 877{,}8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$\approx -1311\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit dem alternativen Wert für ΔH_R^0 ergibt sich: $\Delta G_R^0 \approx -1262\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_R^0 < 0$, die Reaktion ist also exergonisch und läuft somit freiwillig ab.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte besitzen Temperaturen von bis zu 4000 K und strömen sehr schnell aus dem Raketentriebwerk heraus, sodass sie der Rakete einen Schub nach oben verleihen und diese abhebt. Wirken auf eine beschleunigende Rakete keine weiteren Kräfte, lässt sich die Endgeschwindigkeit v_{max} der Rakete wie folgt aus der Masse der Rakete und dem spezifischen Impuls des Treibstoffs berechnen:

$$v_{max} = Spezifischer\ Impuls\ des\ Treibstoffs \cdot \ln\left(\frac{Vollmasse\ der\ Rakete}{Leermasse\ der\ Rakete}\right)$$

Der spezifische Impuls der Treibstoffmischung aus Hydrazin und Distickstofftetroxid beträgt bei einem Druck von 1 bar $p_{\mathrm{Spez}} = 2865\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$. Gehe für die folgenden Teilaufgaben von einer exemplarischen Rakete aus, die eine Leermasse von 5 t besitzt und mit 45 t Treibstoff beladen ist.

d) ***Berechne**, welche Masse der Treibstoffladung dabei jeweils auf Hydrazin und Distickstofftetroxid anfällt, wenn die beiden Komponenten nach vollständiger Reaktion vollständig verbraucht sind. **Gib** dein Ergebnis in Tonnen mit drei Dezimalstellen **an**.*

Masse der Treibstoffe: $m_{\mathrm{T}} = 45\ \mathrm{t}$

2 mol N_2H_4 reagieren mit 1 mol N_2O_4: $n_{N_2H_4} = 2\, n_{N_2O_4}$.

$M_{N_2H_4} = 32{,}046\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, $M_{N_2O_4} = 92{,}010\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Außerdem gilt: $m_{N_2H_4} + m_{N_2O_4} = m_{\mathrm{T}}$ und $m = n \cdot M$

Damit: $2\, n_{N_2O_4} \cdot M_{N_2H_4} + n_{N_2O_4} \cdot M_{N_2O_4} = m_{\mathrm{T}}$

$$\Rightarrow n_{N_2O_4} = \frac{m_{\mathrm{T}}}{2\, M_{N_2H_4} + M_{N_2O_4}} = \frac{45000 \cdot 10^3\ \mathrm{g}}{2 \cdot 32{,}046\ \mathrm{g\,mol^{-1}} + 92{,}010\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 2{,}8827 \cdot 10^5\ \mathrm{mol}$$

$$\Rightarrow m_{N_2O_4} = n_{N_2O_4} \cdot M_{N_2O_4} = 2{,}8827 \cdot 10^5\ \mathrm{mol} \cdot 92{,}010\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} \approx 2{,}6524 \cdot 10^7\ \mathrm{g} = 26{,}524\ \mathrm{t}$$

$$m_{N_2H_4} = 2 \cdot n_{N_2O_4} \cdot M_{N_2H_4} = 2 \cdot 2{,}8827 \cdot 10^5\ \mathrm{mol} \cdot 32{,}046\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} \approx 1{,}8476 \cdot 10^7\ \mathrm{g} = 18{,}476\ \mathrm{t}$$

e) ***Berechne** das Volumen der gasförmigen Produkte, die bei der Reaktion des gesamten Treibstoffs der exemplarischen Rakete entstehen. Gehe dabei von einer Temperatur von 4000 K und einem Umgebungsdruck von 1 bar aus. Falls du Aufgabenteil d) nicht gelöst hast, rechne mit einer Masse von 27,000 t für Distickstofftetroxid.*

Aus Aufgabenteil d): $n_{N_2O_4} = 2{,}8827 \cdot 10^5\ \mathrm{mol}$

Bei der Umsetzung eines Mols Distickstofftetroxid entstehen 3 mol Stickstoff und 4 mol Wasser. Damit gilt für die Stoffmenge der gasförmigen Produkte:

$$n_{\mathrm{Produkte}} = n_{N_2} + n_{H_2O} = 3 \cdot n_{N_2O_4} + 4 \cdot n_{N_2O_4} = 7 \cdot n_{N_2O_4}$$

Nach dem idealen Gasgesetz gilt:

$$V_{\mathrm{Produkte}} = \frac{n_{\mathrm{Produkte}} RT}{p} = \frac{7 \cdot 2{,}8827 \cdot 10^5\ \mathrm{mol} \cdot 8{,}314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}} \cdot 4000\ \mathrm{K}}{10^5\ \mathrm{Pa}} = 6{,}711 \cdot 10^5\ \mathrm{m^3}$$

Mit den alternativen Werten folgt: $V_{\mathrm{ges}} = 6{,}831 \cdot 10^5\ \mathrm{m^3}$

f) ***Berechne*** *die Geschwindigkeit, die diese Rakete bei vollständiger Reaktion des Treibstoffs maximal erreichen kann.*

Leermasse der Rakete: $m_\mathrm{R} = 5\ \mathrm{t}$

$$v_\mathrm{max} = p_\mathrm{Spez} \cdot \ln\left(\frac{m_\mathrm{R}+m_\mathrm{T}}{m_\mathrm{R}}\right) = 2865\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \cdot \ln\left(\frac{5\ \mathrm{t}+45\ \mathrm{t}}{5\ \mathrm{t}}\right) = 6597\ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$$

Die Komponente Distickstofftetroxid verdampft bei 21 °C. In der Gasphase steht Distickstofftetroxid gemäß folgender Gleichung mit Stickstoffdioxid im Gleichgewicht:

$$\mathrm{N_2O_4(g)} \leftrightharpoons 2\ \mathrm{NO_2(g)} \qquad \Delta H_R^0 = 57\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

g) ***Gib*** *jeweils* ***an****, wie sich die Gleichgewichtslage ändert, wenn man*

(v) die Temperatur erhöht

(vi) den Druck verringert

(vii) einen Katalysator hinzugibt

(viii) die Stickstoffdioxidkonzentration erhöht. Nimm dabei an, dass sich das Gasgemisch in einem Behälter befindet, dessen Volumen sich durch die Stickstoffdioxidzugabe nicht ändert.

(i) Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.
(ii) Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.
(iii) Es findet keine Verschiebung des Gleichgewichts statt, der Katalysator beschleunigt lediglich die Einstellung des Gleichgewichts.
(iv) Das Gleichgewicht verschiebt sich nach links.

Aufgabe 2-03 — Kinetik – It's not rocket science! Oder doch? — 30 Punkte

Als erfahrener Kinetiker wurdest du beauftragt, an der Vorbereitung einer Weltraummission mitzuarbeiten – eine komplexe Aufgabe, bei der dir dein Wissen aus der chemischen Kinetik in vielen Situationen weiterhelfen kann, auch wenn es auf den ersten Blick oft nicht so scheinen mag.

a) ***Begründe*** *jeweils, ob die folgenden Größen in den beschriebenen Situationen besser durch eine Kinetik 0. oder 1. Ordnung beschrieben werden können.*

(iii) Der Füllstand des Trinkwassertanks eines Raumschiffs, wenn dieser nur der Versorgung der gleichbleibenden täglichen Bedürfnisse der Besatzung dient.

(iv) Der Druck im Sauerstofftank eines Raumschiffs, in dem eine Gasreserve unter Druck aufbewahrt wird, der jedoch aus einem ungeeigneten Material konstruiert wurde, sodass durch Diffusion kontinuierlich Gas in den Weltraum verloren geht.

(i) Kinetik 0. Ordnung
Da die Besatzung jeden Tag ungefähr gleich viel Trinkwasser benötigt, ändert sich der Füllstand linear. Insbesondere hängt der Verbrauch nicht vom Füllstand ab.

(ii) Kinetik 1. Ordnung
Je höher der Druck in dem Gastank ist, desto größer ist die Druckdifferenz zum umgebenden Weltall und desto mehr Gas diffundiert durch die Wand des Tanks. Die Änderungsrate des Drucks im Tank hängt also vom Druck selbst ab.

Deine Hauptaufgabe ist es jedoch, neue, besonders effiziente Treibstoffe für Raketentriebwerke zu erforschen. Dabei bist du auf den vielversprechenden gasförmigen Treibstoff ICHO-42 gestoßen, der mit Sauerstoff heftig reagiert. Um mehr über die Reaktion zu erfahren, lässt du Gasgemische aus ICHO-42 und O_2 in verschiedenen Zusammensetzungen bei sonst gleichen Bedingungen (Gesamtdruck p_0) miteinander reagieren und misst anhand der freigesetzten Energie jeweils die relative Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Reaktion:

Mischungsverhältnis (auf Volumen bezogen)	p_{ICHO42}	$p_{\mathrm{O_2}}$	v_0 in relativen Einheiten
25 % ICHO-42 + 75 % O_2	$0{,}25 \cdot p_0$	$0{,}75 \cdot p_0$	72,6
50 % ICHO-42 + 50 % O_2	$0{,}5 \cdot p_0$	$0{,}5 \cdot p_0$	64,4
75 % ICHO-42 + 25 % O_2	$0{,}75 \cdot p_0$	$0{,}25 \cdot p_0$	24,2

b) ***Gib*** *anhand der Messwerte die jeweilige ganzzahlige Reaktionsordnung von ICHO-42 und O_2* ***an***.

Reaktionsordnung von ICHO-42: 1
Reaktionsordnung von O_2: 2

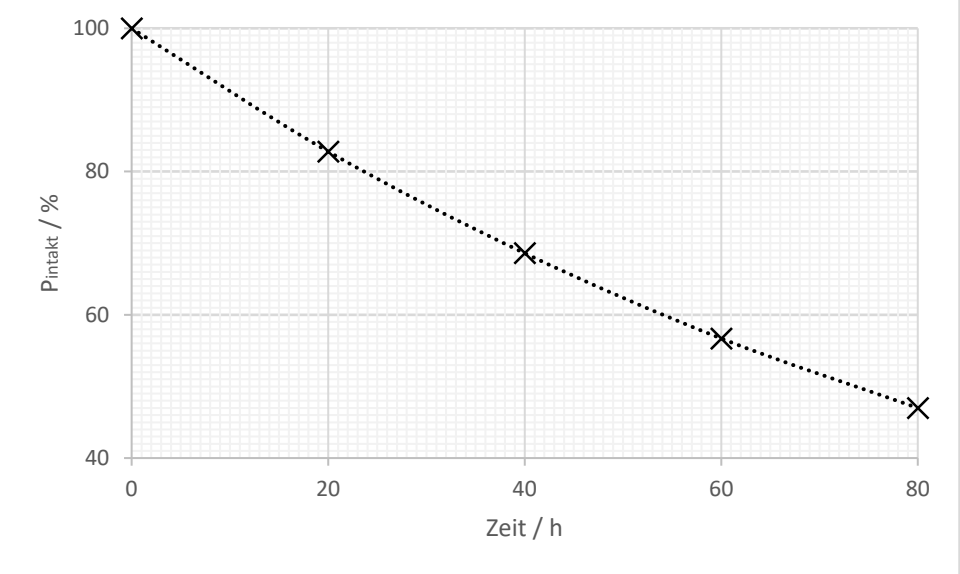
c) *Bei welchem ungefähren Mischungsverhältnis von ICHO-42 und O_2 wird v_0 bei sonst gleichen Bedingungen maximal?* ***Kreuze*** *die richtige Antwort* ***an***.

☐	☐	X	☐	☐
17 % ICHO-42 + 83 % O2	25 % ICHO-42 + 75 % O2	33 % ICHO-42 + 67 % O2	67 % ICHO-42 + 33 % O2	Darüber ist keine eindeutige Aussage möglich.

d) *In welchem Mischungsverhältnis müssen ICHO-42 und O2 gemischt werden, damit die Reaktion zwischen den beiden Komponenten stöchiometrisch vollständig ablaufen kann?* ***Kreuze*** *die richtige Antwort* ***an***.

☐	☐	☐	☐	X
33 % ICHO-42 + 67 % O_2	50 % ICHO-42 + 50 % O_2	67 % ICHO-42 + 33 % O_2	25 % ICHO-42 + 75 % O_2	Darüber ist keine eindeutige Aussage möglich.

Nachdem du nun das richtige Mischungsverhältnis erforscht hast, widmest du dich der Lagerung von ICHO-42. Leider musst du dabei feststellen, dass sich ICHO-42 bei Raumtemperatur langsam selbst zersetzt und so an Qualität verliert. Um dies zu untersuchen, lagerst du einige Proben des Treibstoffs unterschiedlich lange bei 25 °C und bestimmst dann jeweils, welcher prozentuale Anteil P_{intakt} von ICHO-42 noch intakt, also nicht zerfallen ist. Die Ergebnisse sind folgend dargestellt.



Zeit / h	P_{intakt} / %
0	100
20	82,8
40	68,6
60	56,7
80	47,0

Damit ICHO-42 noch eine gute Qualität für Raketentriebwerke besitzt, sollte der zerfallene Anteil nicht mehr als 8 % betragen.

e) ***Bestimme*** *graphisch, wie lange der Treibstoff demzufolge bei 25 °C gelagert werden kann, sodass seine Qualität noch gut ist.*

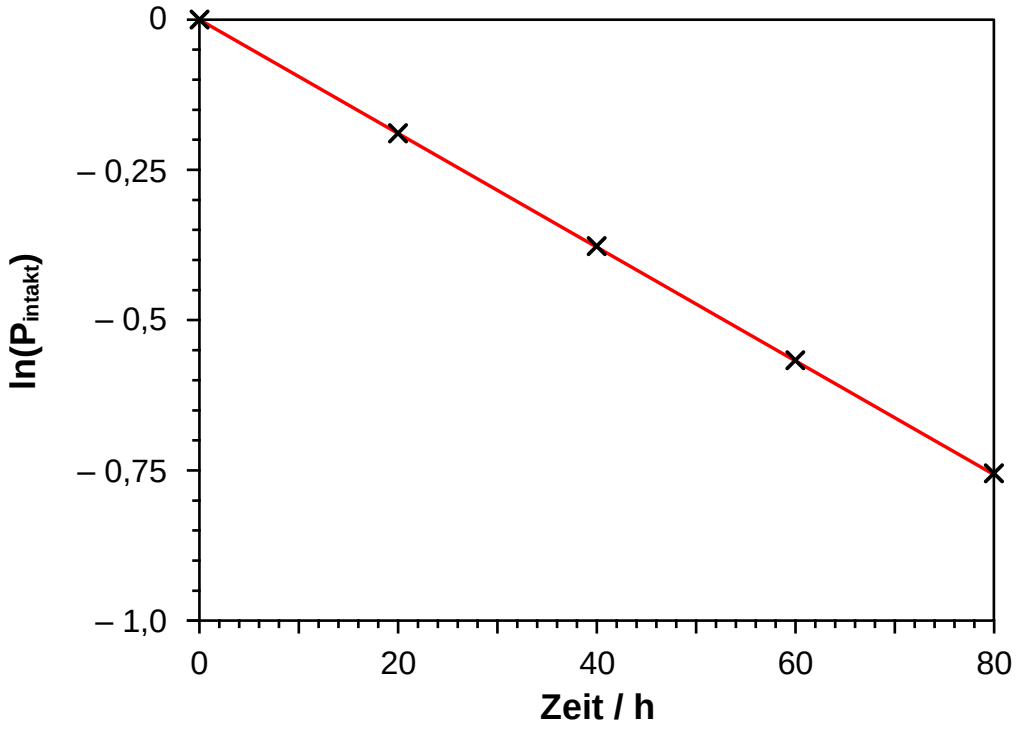
Der Wert kann direkt aus dem Diagramm abgelesen werden und beträgt 8,8 h.

Die Messdaten legen nahe, dass der Zerfall von ICHO-42 einer Kinetik 1. Ordnung folgt und durch folgendes experimentelles Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden kann:

$$\frac{dp_{ICHO42}}{dt} = -k_{eff} \cdot p_{ICHO42}$$

*f) **Weise** durch eine geeignete graphische Auftragung der Messdaten **nach**, dass der Zerfall von ICHO-42 tatsächlich einer Kinetik 1. Ordnung folgt und **bestimme** anhand deiner Auftragung die Geschwindigkeitskonstante k_{eff} der Zersetzungsreaktion in der Einheit h^{-1}.*

Eine Kinetik 1. Ordnung liegt dann vor, wenn die Messwerte bei der Auftragung von $\ln(P_{intakt})$ gegen t auf einer Geraden liegen. Diese besitzt dann die Steigung $-k_{eff}$.



Zeit / h	P_{intakt} / %	$\ln(P_{intakt})$
0	100	0
20	82,8	– 0,189
40	68,6	– 0,377
60	56,7	– 0,567
80	47,0	– 0,755

Aus dem Diagramm kann für die Geradensteigung ein Wert von $-9{,}44 \cdot 10^{-3}\ h^{-1}$ abgelesen werden, die Geschwindigkeitskonstante beträgt damit $9{,}44 \cdot 10^{-3}\ h^{-1}$.

Durch weitere Untersuchungen konntest du herausfinden, dass für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{eff} das Arrhenius-Gesetz mit dem Parameter E_A = 86,0 kJ/mol gilt.

g) ***Berechne**, um welchen Faktor die maximal mögliche Lagerzeit von ICHO-42 verlängert werden kann, wenn der Treibstoff statt bei 25 °C bei 0 °C gelagert wird.*

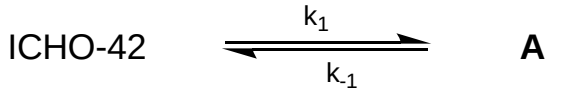
Ausschlaggebend für die maximale Lagerzeit t_{max} von ICHO-42 ist, dass höchstens ein bestimmter Anteil der Verbindung (aus e): 8 %) zerfallen sein darf. Zwischen t_{max} und der Geschwindigkeitskonstante k des Zerfalls herrscht nach dem Zeitgesetz für Reaktionen 1. Ordnung ein indirekt proportionaler Zusammenhang: $k \cdot t_{max} = \text{const.}$ Damit folgt:

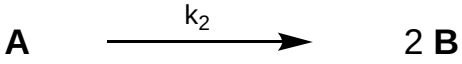
$$k_{25°C} \cdot t_{max,25°C} = k_{0°C} \cdot t_{max,0°C}$$

$$\Rightarrow \frac{t_{max,0°C}}{t_{max,25°C}} = \frac{k_{25°C}}{k_{0°C}} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{\mathrm{R} \cdot 298\ \mathrm{K}}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{\mathrm{R} \cdot 273\ \mathrm{K}}\right)} = \exp\left(\frac{E_A}{\mathrm{R} \cdot 273\ \mathrm{K}} - \frac{E_A}{\mathrm{R} \cdot 298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$\frac{t_{max,0°C}}{t_{max,25°C}} = \exp\left(\frac{86000\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} \cdot 273\ \mathrm{K}} - \frac{86000\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} \cdot 298\ \mathrm{K}}\right) \approx 24{,}0$$

Trotz der erfolgsversprechenden Aussicht, dass eine Lagerung bei geringeren Temperaturen das Problem der Zersetzung von ICHO-42 bereits lösen könnte, willst du dem Zerfall des Treibstoffs näher auf den Grund gehen. Du vermutest, dass der Mechanismus des Zerfalls wie folgt sein könnte: ICHO-42 isomerisiert langsam zu einer Spezies **A**, die dann entweder zurück zu ICHO-42 reagiert oder schnell in zwei Äquivalente einer Verbindung **B**, dem finalen Zerfallsprodukt, zerfällt. Dieser Mechanismus steht in Einklang mit dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz.





h) ***Gib** Ausdrücke für die Änderungsraten $\frac{dp_{ICHO42}}{dt}$, $\frac{dp_A}{dt}$ und $\frac{dp_B}{dt}$ in Abhängigkeit von p_{ICHO42}, p_A und p_B sowie den Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_{-1} und k_2 **an**.*

$$\frac{dp_{ICHO42}}{dt} = -k_1 \cdot p_{ICHO42} + k_{-1} \cdot p_A$$

$$\frac{dp_A}{dt} = k_1 \cdot p_{ICHO42} - k_{-1} \cdot p_A - k_2 \cdot p_A$$

$$\frac{dp_B}{dt} = 2k_2 \cdot p_A$$

i) ***Erläutere*** *kurz, was man unter dem Quasistationaritätsprinzip versteht und* ***begründe****, dass dieses sinnvoll auf* **A** *angewendet werden kann.*

Das Quasistationaritätsprinzip...

- ist eine Näherung
- kann angewendet werden auf reaktive Intermediate, die nie in größerer Konzentration vorliegen
- und besagt, dass sich deren Konzentration / Partialdruck / ... im Verlauf einer Reaktion nicht ändert, also die Änderungsrate gleich null ist

Das Quasistationaritätsprinzip kann auf A angewendet werden, da dessen Bildung langsam verläuft und die Spezies schnell zerfällt, also nie in größerer Konzentration vorliegt.

j) ***Leite*** *unter Verwendung des Quasistationaritätsprinzips für* **A** *das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall von ICHO-42 her und* ***drücke*** k_{eff} *in Abhängigkeit von* k_1, k_{-1} *und* k_2 ***aus****.*

Aufgrund der Quasistationarität gilt:

$$\frac{dp_A}{dt} = k_1 \cdot p_{ICHO42} - k_{-1} \cdot p_A - k_2 \cdot p_A = 0$$

$$\Leftrightarrow\ p_A = \frac{k_1 \cdot p_{ICHO42}}{k_{-1} + k_2}$$

Für den Zerfall von ICHO-42 gilt damit:

$$\frac{dp_{ICHO42}}{dt} = -k_1 \cdot p_{ICHO42} + k_{-1} \cdot p_A = -k_1 \cdot p_{ICHO42} + k_{-1} \cdot \frac{k_1 \cdot p_{ICHO42}}{k_{-1} + k_2} = \left(\frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} - k_1\right) \cdot p_{ICHO42}$$

Demzufolge ist k_{eff}:

$$k_{eff} = -\left(\frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} - k_1\right) = k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Aufgabe 2-04 — Kunterbunt: Kreuz und quer durchs Periodensystem — 19,5 Punkte

Vor etwas mehr als 150 Jahren entdeckten Lothar Meyer und Dmitrij Mendeleev unabhängig voneinander, dass sich die 63 damals bekannten chemischen Elemente systematisch anordnen ließen. Aus dieser Systematik konnten sogar Vorhersagen über Eigenschaften noch unbekannter Elemente getroffen werden. Der Vorläufer unseres modernen Periodensystems der Elemente (PSE) war geboren.

a) ***Vervollständige*** *den Lückentext über das PSE. Nutze dazu Zahlen sowie die folgenden Begriffe: Periode(n), Gruppe(n), zu, ab, auf, mehr, weniger, gleich viele, Nukleon(en), Proton(en), Neutron(en).*

Hinweis: Manche Zahlen oder Begriffe müssen mehrfach, andere gar nicht verwendet werden.

Im PSE sind die Elemente **auf**steigend nach der Anzahl ihrer **Protonen** angeordnet. Anhand der Elektronenkonfiguration ergibt sich eine Anordnung aus **18 Gruppen** (Spalten) und **7 Perioden** (Zeilen). Elemente einer **Gruppe** haben chemisch sehr ähnliche Eigenschaften. Dies liegt daran, dass sie **gleich viele** Valenzelektronen besitzen.

Aufgrund der Periodizität der Eigenschaften lassen sich folgende Tendenzen im PSE erkennen:

- Der Atomradius nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten **zu** und von links nach rechts **ab**.
- Die erste Ionisierungsenergie nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten **ab** und von links nach rechts **zu**.
- Die Elektronegativität nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten **ab** und von links nach rechts **zu**.

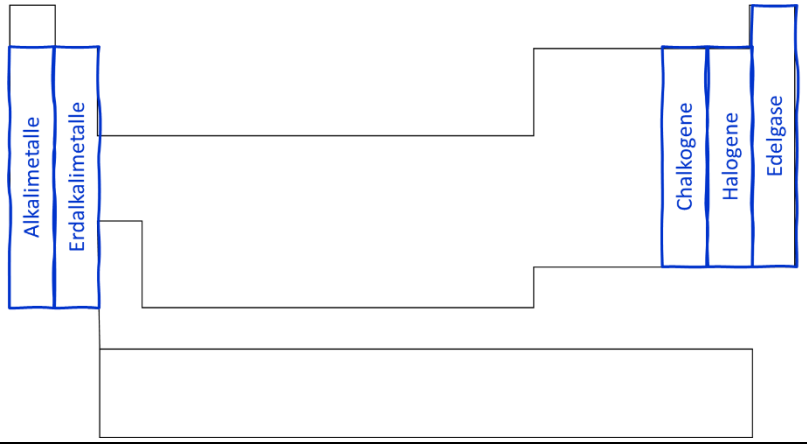
Im modernen PSE sind **mehr** Metalle als Nichtmetalle zu finden. Unter Standardbedingungen sind genau **zwei** Elemente flüssig.

b)

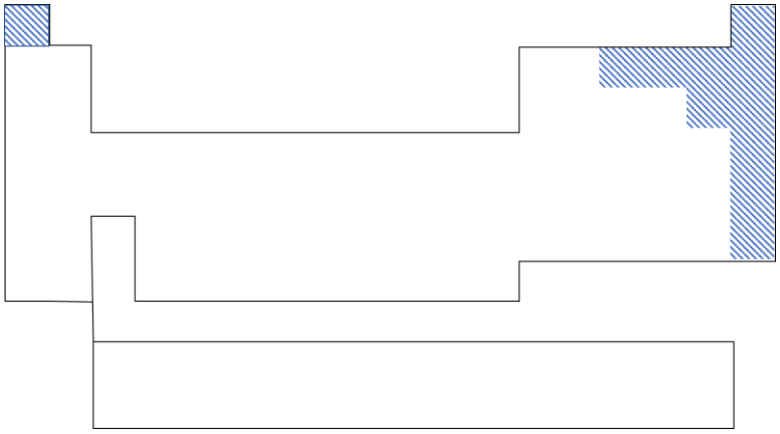
(iii) ***Kennzeichne*** *im ersten leeren Periodensystem durch Umkreisen und Beschriften die Gruppen der Alkalimetalle, Chalkogene, Edelgase, Erdalkalimetalle und Halogene. Die jeweiligen Elemente müssen nicht benannt werden.*

(iv) ***Kennzeichne*** *im zweiten leeren Periodensystem durch Schraffieren die unter Standardbedingungen gasförmigen Elemente.*

i.



ii.



c) ***Ordne*** *den Alkalimetall-Ionen Lithium, Natrium, Kalium und Caesium die richtigen Flammenfärbungen* ***zu*** *(gelb, karminrot, hellviolett, blauviolett). Mit welchem Hilfsmittel lässt sich die blasse Farbe der Kalium-Flamme gegenüber der dominanten Natrium-Farbe besser erkennen?*

Lithium: karminrot (671 nm)
Natrium: gelb (589 nm)
Kalium: hellviolett (768 und 404 nm)
Caesium: blauviolett (458 nm)

Hilfsmittel: Kobaltglas

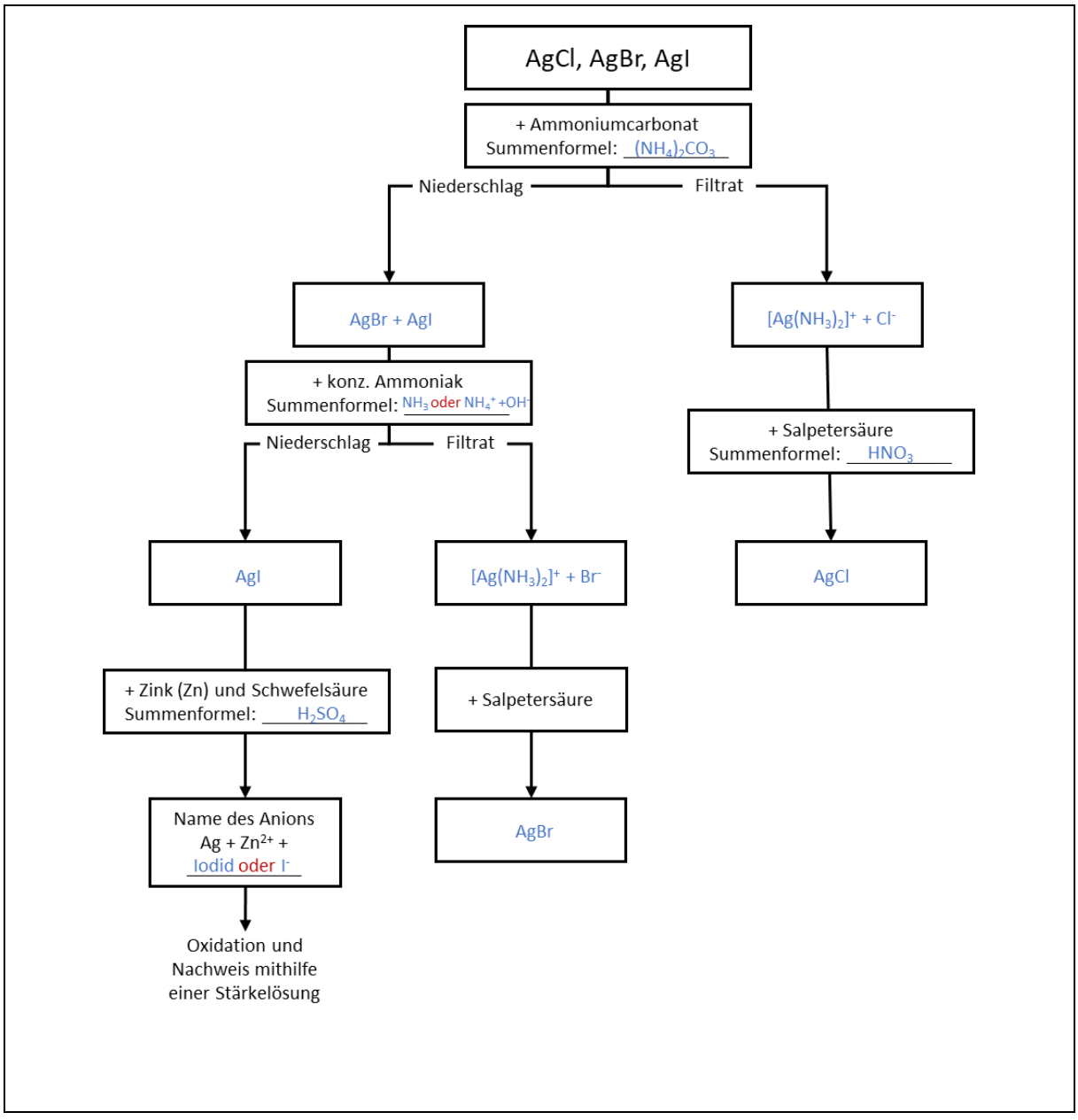
d) ***Nenne*** *genau zwei Elemente, deren Verbindungen eine grüne Flammenfärbung zeigen können.*

z.B. Barium, Kupfer, Bor (bzw. vor allem Borsäuretrimethylester), Thallium

Als Trennungsgang bezeichnet man eine Abfolge von Waschschritten mit verschiedenen Reagenzien, mit denen verschiedene Ionen voneinander separiert und anschließend einzeln nachgewiesen werden können.

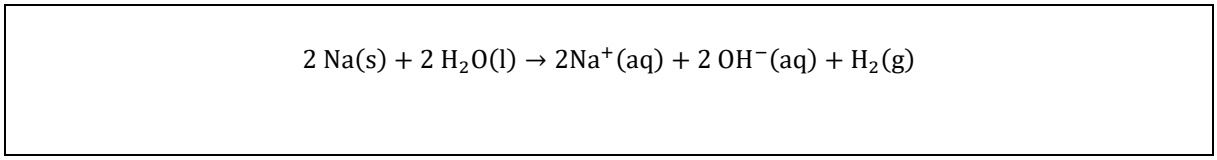
Mit Silbernitratlösung versetzt fallen aus salpetersaurer Lösung die Silberhalogenide AgCl, AgBr und AgI aus.

e) ***Ergänze*** *das folgende Schema des Halogenidtrennungsgangs.* ***Gib*** *in den Kästchen jeweils die Summenformel(n) des/der jeweils erhaltenen Stoffs/Stoffe* ***an*** *und* ***ergänze*** *auf den Strichen die Summenformeln der genannten Stoffe.*



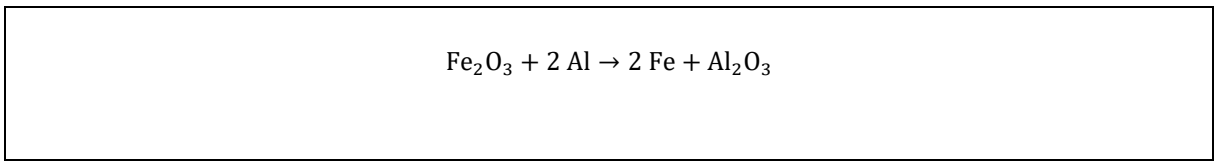
f) ***Stelle*** *für die folgenden Reaktionen stöchiometrisch ausgeglichene Reaktionsgleichungen* ***auf****:*

(iv) Reaktion von elementarem Natrium mit Wasser.



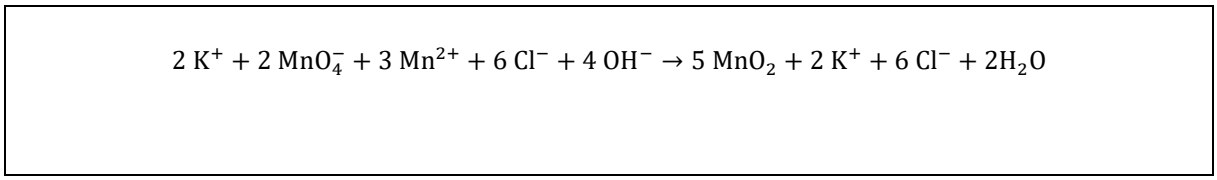
$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2Na^+(aq) + 2\ OH^-(aq) + H_2(g)$$

(v) Thermitreaktion (Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Aluminium).



$$Fe_2O_3 + 2\ Al \rightarrow 2\ Fe + Al_2O_3$$

(vi) Komproportionierung (= Synproportionierung) von Kaliumpermanganat mit Mangan(II)-chlorid zu Braunstein im basischen Millieu.



$$2\ K^+ + 2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 6\ Cl^- + 4\ OH^- \rightarrow 5\ MnO_2 + 2\ K^+ + 6\ Cl^- + 2H_2O$$

Aufgabe 2-05 Cerimetrie 28,5 Punkte

Cer (Ordnungszahl: 58) ist mit Abstand das am häufigsten auftretende Lanthanoid. In der untenstehenden Abbildung ist die relative Häufigkeit der Lanthanoide normiert auf die Häufigkeit von Yttrium gezeigt.

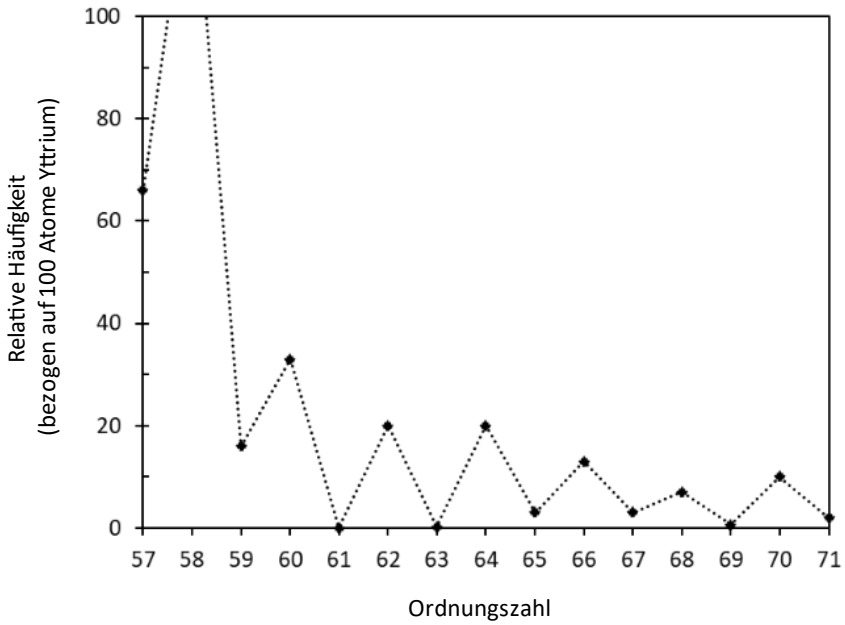


Abbildung 2: Relative Häufigkeit der Lanthanoide in der Erdkruste. Die gepunktete Linie dient nur der Blickführung. (nach: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 103. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 2007, S. 2291)

a) ***Beschreibe*** *in maximal zwei Sätzen, was die Harkins'sche Regel über relative Elementhäufigkeiten im Universum aussagt.*

Elemente mit gerader Ordnungszahl n sind im Universum häufiger zu finden als die jeweiligen benachbarten Elemente mit ungerader Ordnungszahl n±1.

Weltweit werden jährlich rund 10.000 Tonnen des sogenannten Cer-Mischmetalls in der Metallurgie eingesetzt. Cer-Mischmetall ist eine Legierung, die zu etwa 50 % aus Cer, 25 % aus Lanthan, 15 % aus Neodym sowie zu ca. 10 % aus anderen Lanthanoiden besteht (Massenanteile).

b) ***Berechne*** *das Stoffmengenverhältnis von Cer : Lanthan : Neodym in der Legierung.*

Cer: $n = \frac{m}{M} = \frac{5 \cdot 10^9 g}{140{,}12\ g\ mol^{-1}} = 3{,}6 \cdot 10^7 mol$ (0,5 P)

Lanthan: $n = \frac{m}{M} = \frac{2{,}5 \cdot 10^9 g}{138{,}91\ g\ mol^{-1}} = 1{,}8 \cdot 10^7 mol$ (0,5 P)

Neodym: $n = \frac{m}{M} = \frac{1{,}5 \cdot 10^9 g}{144{,}24\ g\ mol^{-1}} = 1{,}0 \cdot 10^7 mol$ (0,5 P)

Das Stoffmengenverhältnis Ce : La : Nd beträgt etwa 4 : 2 : 1 oder 18 : 9 : 5 (0,5 P)

Die bevorzugte Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +3. Lanthan, Gadolinium und Lutetium-Kationen sind sogar ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 stabil.

c) ***Begründe*** *die hohe Stabilität der dreiwertigen Kationen dieser Elemente, indem du für alle drei Elemente jeweils die Elektronenkonfiguration für das Element und das entsprechende Ion angibst.*

La^0: [Xe] 5d1 6s2	La^{3+}: [Xe]
Gd^0: [Xe] 4f7 5d1 6s2	Gd^{3+}: [Xe] 4f7
Lu^0: [Xe] 4f14 5d1 6s2	Lu^{3+}: [Xe] 4f14

Die Oxidationsstufe 3 ist für La, Gd und Lu besonders günstig, da die 4f-Schale nach Abgabe des 5d- und der 6s-Elektronen unbesetzt, halb besetzt bzw. vollständig besetzt ist.

Es gibt einige Lanthanoide, die auch in den Oxidationsstufen +2 und + 4 stabil sind.

d) ***Begründe*** *mithilfe von Elektronenkonfigurationen, welches der Kationen der folgenden Reihen (i. und ii.) am stabilsten ist:*

i) Ce^{2+}, Sm^{2+}, Gd^{2+}, Er^{2+} und Eu^{2+}

ii) Ce^{4+}, Sm^{4+}, Gd^{4+}, Er^{4+} und Eu^{4+}

i.) Eu^{2+}: [Xe] 4f7, halb besetzte 4f-Schale (durch Abgabe der zwei 6s-Elektronen)

ii.) Ce^{4+}: [Xe], unbesetzte 4f-Schale (durch Abgabe der zwei 6s-Elektronen und weiteren zwei 4f-Elektronen)

Die Lanthanoide sind aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfigurationen chemisch einander sehr ähnlich. Trennen lassen sie sich aber über fraktionierte Fällung mit Basen wie Ammoniak.

e) ***Gib an****, ob bei der Zugabe einer Base zuerst schwere Lanthanoide (wie Ytterbium oder Lutetium) oder leichte Lanthanoide (wie Lanthan oder Cer) ausfallen.* ***Begründe*** *deine Zuordnung mithilfe des HSAB-Prinzips.* ***Gib*** *auch die allgemeine Summenformel des Niederschlags* ***an****.*

Zuerst fallen die schweren Lanthanoide aus.

Sie haben einen kleineren Ionenradius und bilden mit dem (nach HSAB hartem) OH^- schwerer lösliche Hydroxide.

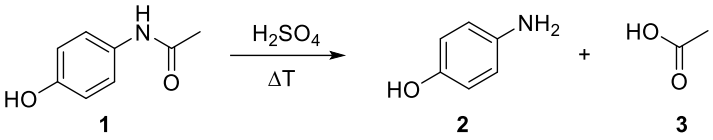
Fällung als $Ln(OH)_3$

Die Cerimetrie ist ein chemisches Analyseverfahren, bei dem ausgenutzt wird, dass sich Ce^{4+} leicht zu Ce^{3+} reduzieren lässt (E_0 = +1,71 V). Da der Farbumschlag von gelb nach farblos schwer zu erkennen ist, wird häufig als Redoxindikator Ferroin (E_0 = +1,06 V, Farbumschlag von rot nach blau) eingesetzt.

f) ***Nenne*** *drei Kriterien, die bei der Auswahl eines geeigneten Redoxindikators grundsätzlich zu beachten sind.*

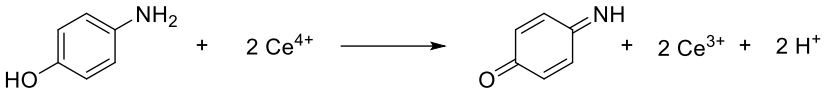
- Bei der zu beobachtenden Reaktion sichtbarer Farbumschlag
- Umschlagpunkt nahe des Potentials am Äquivalenzpunkt der zu beobachtenden Reaktion
- Keine Beeinflussung der zu beobachtenden Reaktion

Die quantitative Bestimmung von Paracetamol erfolgt mittels Cerimetrie. Paracetamol ($C_8H_9NO_2$, **1**) wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dabei zu **2** und **3** hydrolysiert.



1 **2** **3**

Nach Zugabe von Ferroinlösung und verdünnter Salzsäure wird mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert, dabei wird **2** zu **4** oxidiert.

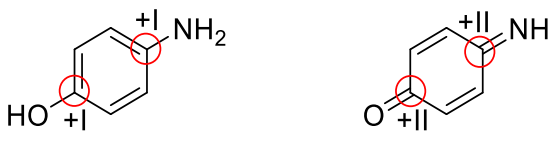


2 **4**

g) ***Benenne*** *die Verbindungen **2**, **3** und **4**.*

2	**3**	**4**
4-Aminophenol p-Aminophenol 4-Hydroxyanilin etc.	Essigsäure Ethansäure Methancarbonsäure etc.	Parachinonimin p-Chinonimin p-Benzochinonimin 1,4-Benzochinonimin 4-Imino-2,5-cyclohexadien-1-on etc.

h) ***Bestimme****, welches Atom / welche Atome bei der Umsetzung von Verbindung **2** zu Verbindung **4** oxidiert werden. Nimm deine Kennzeichnung vor, indem du die sich ändernden Oxidationszahlen in Verbindung **2** und **4** beschriftest.*



2 **4**

Der Wirkstoffgehalt einer Tablette mit Paracetamol soll überprüft werden. Dazu wird eine Tablette mit 50,0 mL verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, wobei sich das gesamte Paracetamol löst. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und auf 100 mL aufgefüllt. Von der Lösung werden 20,0 mL in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit 2 Tropfen Ferroin versetzt und mit 0,100 mol L^{-1} $Ce(SO_4)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Es werden 13,3 mL der $Ce(SO_4)_2$-Lösung verbraucht.

i) ***Berechne*** *den Paracetamolgehalt der Tablette in mg.*

Verbrauch:

$$n(\mathrm{Ce^{4+}}) = c(\mathrm{Ce^{4+}}) \cdot V(\mathrm{Ce^{4+}}) = 0{,}1\ \mathrm{mol\ L^{-1}} \cdot 0{,}0133\ \mathrm{L} = 1{,}33\ \mathrm{mmol}$$

Das Umsetzungsverhältnis beträgt 2 Ce^{4+}: 1 Paracetamol.

$$n(\mathrm{Paracetamol}) = \frac{n(\mathrm{Ce^{4+}})}{2} = 0{,}665\ \mathrm{mmol}$$

$$M(\mathrm{Paracetamol}) = 151{,}16\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$$

$$0{,}665\ \mathrm{mmol} \cdot 151{,}16\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 100{,}52\ \mathrm{mg}$$

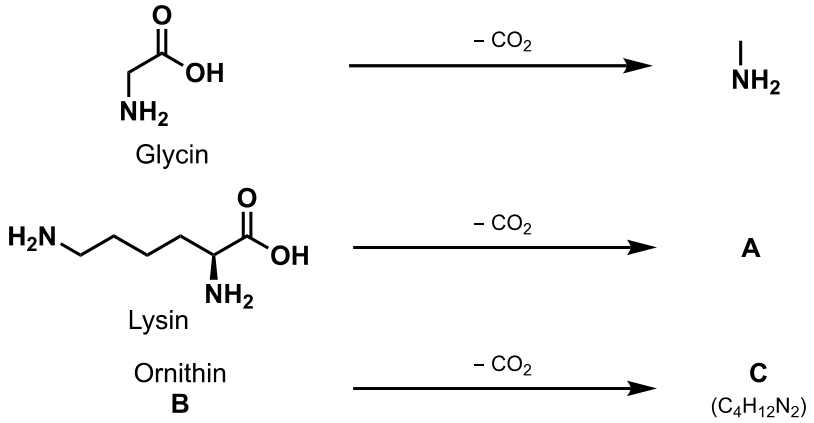
Es wurde 1/5 der Lösung einer Tablette verwendet. -> Gehalt der Tablette: $5 \cdot 100{,}52$ mg = 502,6 mg

Die Tablette enthält 503 mg Paracetamol.

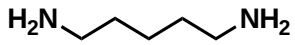
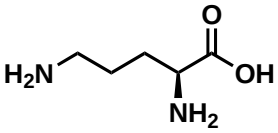
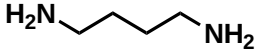
Aufgabe 2-06 „Meine Fische stinken nicht!“ 15 Punkte

Der häufig unangenehm empfundene Geruch von Fischen kann auf Amine zurückgeführt werden. Diese organischen Stickstoffverbindungen können allgemein in primäre (ein Kohlenstoffsubstituent am Stickstoff), sekundäre (zwei Kohlenstoffsubstituenten) und tertiäre Amine (drei Kohlenstoff-substituenten) unterteilt werden. Aber zurück zum stinkenden Fisch: Hier entstehen solche Amine durch Verwesung von organischem Material. Ein wichtiger Prozess ist die mikrobielle Zersetzung von Proteinen, wobei aus den α-Aminosäuren durch Decarboxylierung die entsprechenden Amine gebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung von Glycin, bei der das übelriechende Aminomethan gebildet wird.

Weitere unangenehm riechende Amine sind Cadaverin **A** und Putrescein **C**, die durch Decarboxylierung aus den α-Aminosäuren Lysin und Ornithin (**B**) gebildet werden.



a) ***Zeichne*** *die Strukturformeln von Cadaverin (**A**), Ornithin (**B**) und Putrescein (**C**).*
*Hinweis: Die Struktur von **C** weist keine Methylgruppen auf.*

A 	**B** 
C 	

b) ***Bestimme*** *die absolute Stereochemie des gezeigten Enantiomers von Lysin entsprechend der CIP-Konvention.*

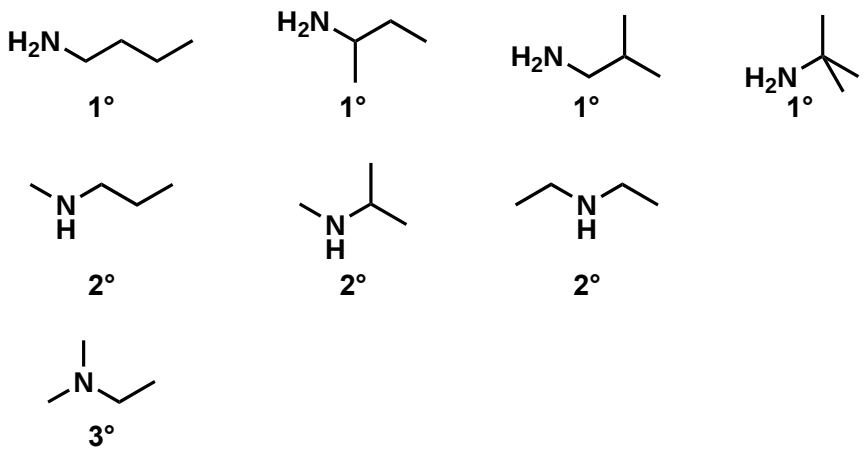
(S)

c) ***Kreuze an****, welcher pH-Wert beim Lösen von Lysin in Wasser zu erwarten ist.*

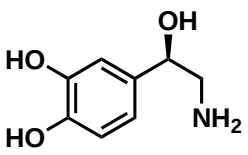
pH-Wert	1,4	3,6	5,4	7,0	9,7
	☐	☐	☐	☐	X

Die Stoffklasse der Amine umfasst eine sehr große Diversität verschiedener Strukturen.

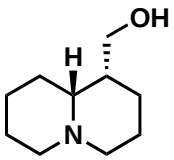
d) ***Zeichne*** *alle Konstitutionsisomere der Summenformel $C_4H_{11}N$. Kennzeichne die Amine als primär (1°), sekundär (2°) und tertiär (3°).*



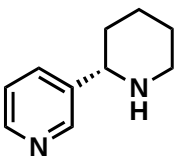
Amine besitzen – über ihre dominanten Gerüche hinaus – vielfältige Funktionen in der Natur. Drei Beispiele bioaktiver Amin-Naturstoffe sind die Verbindungen Noradrenalin, Lupinin und Anabasin.



Noradrenalin



Lupinin

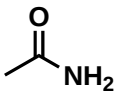


Anabasin

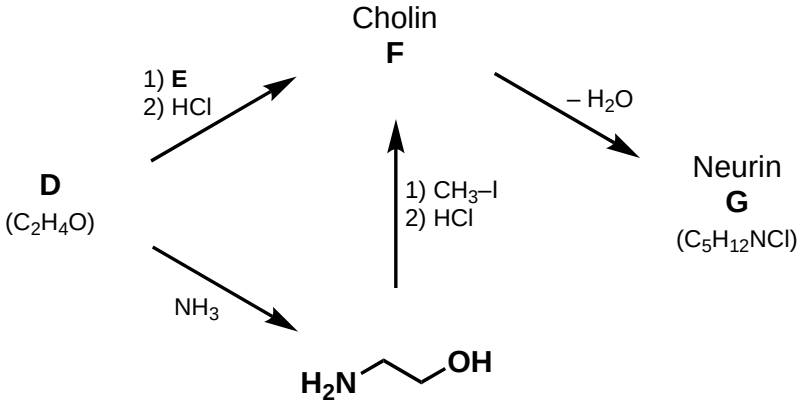
e) ***Kreuze an****, welche Aussagen über die Basizität der gezeigten Verbindungen korrekt sind.*

☐	Noradrenalin ist die basischste Verbindung dieser Reihe, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch den +M-Effekt des Aromaten aktiviert wird.
X	Lupinin ist besonders basisch, da die Elektronendichte am Stickstoff durch drei Alkylsubstituenten (+I-Effekt) erhöht wird.
☐	Alle gezeigten Verbindungen sind aufgrund der am Stickstoffatom gebunden Kohlenstoffreste weniger basisch als Ammoniak.
☐	Anabasin ist nicht basisch, da es ein N–H-Proton aufweist und somit als Säure reagiert.

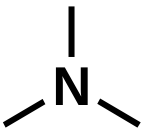
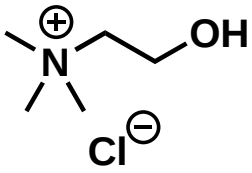
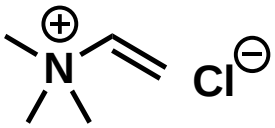
f) ***Kreuze an****, ob die getätigten Aussagen über Amine wahr oder falsch sind.*

	wahr	falsch
Amide (wie das gezeigte Acetamid) sind aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoff wesentlich basischer als Amine. 	☐	X
Amine, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, können durch Extraktion mit einer sauren wässrigen Lösung in die wässrige Phase überführt werden.	X	☐
Während Methanol eine Flüssigkeit ist, ist das entsprechende Aminomethan gasförmig. Dies ist auf die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen im Amin, verglichen mit dem Alkohol, zurückzuführen.	X	☐
Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs sind Amine deutlich nukleophiler als Alkohole.	X	☐
Bei der Reaktion eines sekundären Amins wie Anabasin mit einem Halogenalkan wird in einer nucleophilen Substitutionsreaktion selektiv ein entsprechendes tertiäres Amin gebildet.	☐	X
Bei der Reaktion von primären Aminen mit Ketonen werden in einer Kondensationsreaktion Imine gebildet, während bei der entsprechenden Reaktion mit Aldehyden Nitrile entstehen.	☐	X

Im menschlichen Körper spielt die Verbindung Cholin (**F**) sowohl als Neurotransmitter als auch als im Rahmen verschiedener Stoffwechselprozesse eine bedeutende Rolle. Im Labormaßstab kann Cholin ausgehend von 2-Aminoethanol und Iodmethan hergestellt werden. Eine alternative Syntheseroute geht direkt von der gasförmigen Verbindung **D** aus, die in großtechnischem Maßstab hergestellt wird. Bei der Verwesung von Lebewesen kann Cholin zum Naturstoff Neurin (**G**) umgesetzt werden.

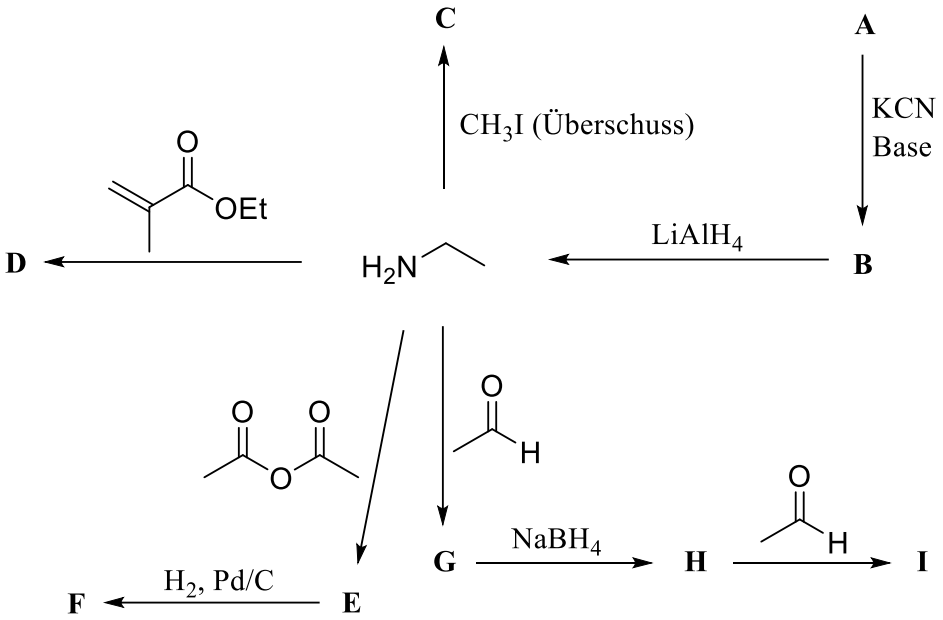


g) ***Zeichne*** *die Strukturen der Verbindungen* ***D***, ***E***, ***F*** *und* ***G***.

D	**E** 
F 	**G** 

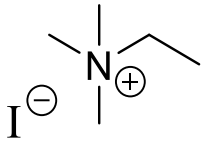
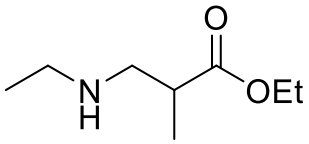
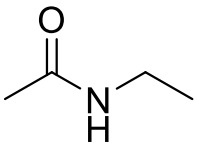
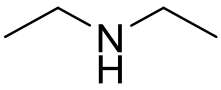
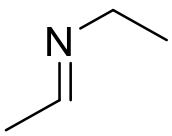
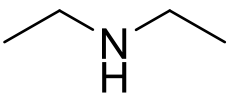
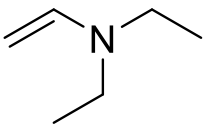
Aufgabe 2-07 — Amine – wichtige Bestandteile von Synthesen — 30 Punkte

Amine haben in der synthetischen Chemie eine große Bedeutung. Eine kleine Auswahl an Reaktionen ist hier dargestellt:



Hinweise: **A** enthält Brom. **F** hat eine molare Masse von 73 g/mol. Et = Ethyl.

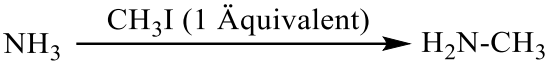
a) ***Gib*** *für die Stoffe* ***A*** *bis* ***I*** *die Strukturformeln* ***an***.
Tipp: Es ist sinnvoll, verkürzte Strukturformeln oder Skelettformeln zu verwenden.

A CH_3Br	**B** CH_3CN	**C** 
D 	**E** 	**F** 
G 	**H** 	**I** 

b) ***Kreuze an****, welcher Reaktionsmechanismus bei der Bildung von* ***C*** *vorliegt.*

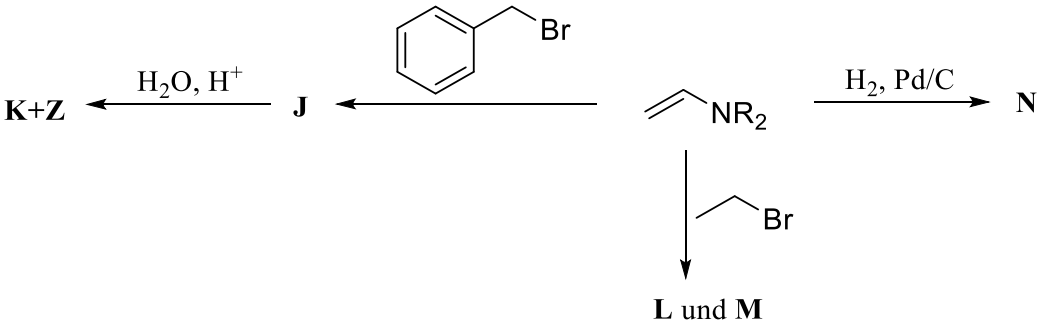
S_N1	S_N2	E1	E2	S_NAr
☐	X	☐	☐	☐

c) ***Begründe****, warum folgende Reaktion nicht zur effizienten Synthese von Methylamin geeignet ist.*



Das Produkt Methylamin ist genau wie das Edukt Ammoniak ein Nucleophil (sogar ein besseres durch den +I-Effekt). Daher reagiert ein Teil des Methylamins mit Iodmethan weiter zu Dimethylamin, woraus teilweise nach erneuter Substitution Trimethylamin und sogar das Tetramethylammonium-Ion entstehen. Es entsteht ein hoher Anteil an Nebenprodukten, wodurch die Reaktion ineffizient wird.

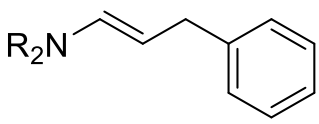
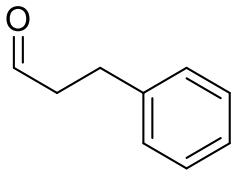
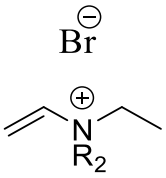
Die aus den Aminen herstellbaren Enamine sind eine interessante Stoffklasse, da sie an zwei Stellen nucleophile Substitutionen eingehen können. Wenn nur eine der beiden Stellen reagiert, wird die Reaktion selektiv genannt. Ausgewählte Reaktionen der Enamine sind folgend dargestellt:

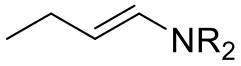
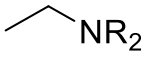


Hinweise:

- Die Reste R sind an den Reaktionen nicht beteiligt.
- **J** entsteht in einer selektiven Reaktion.
- Die Summenformel von **K** ist $C_9H_{10}O$.
- Die Reaktion mit Bromethan ist nicht selektiv und es entstehen beide möglichen Produkte. **L** ist ein Salz, **M** ist nicht ionisch.

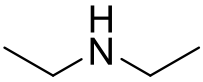
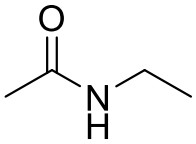
d) ***Gib*** *die Strukturformeln von* ***J*** *bis* ***N*** *sowie* ***Z*** ***an****.*

J	K	L
		

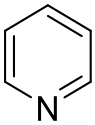
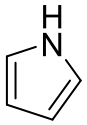
M	N	Z
		R_2NH

Die Reaktivität verschiedener stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen hängt entscheidend von der molekularen Struktur ab.

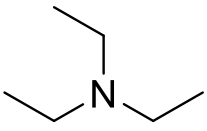
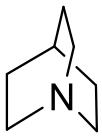
e) ***Kreuze an*** *und* ***begründe*** *kurz, welche Verbindung nucleophiler ist.*

	
X	☐
Das Amin ist nucleophiler, da es ein nichtkonjugiertes freies Elektronenpaar hat. Hingegen beim Amid ist das Elektronenpaar mit der Carbonylgruppe konjugiert und daher die Elektronendichte weniger stark am N lokalisiert.	

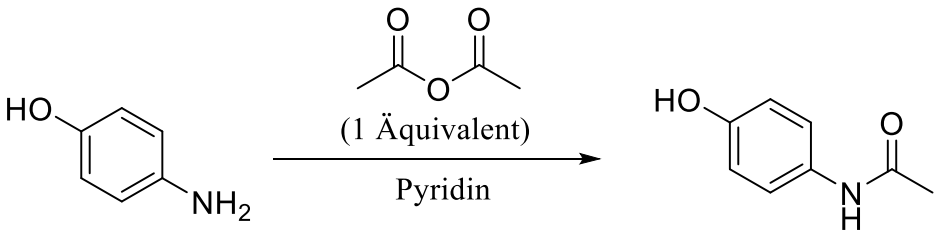
f) ***Kreuze an*** *und* ***begründe*** *kurz, welche Verbindung basischer ist.*

	
X	☐
Pyridin ist basischer, da dort im Gegensatz zum Pyrrol das freie Elektronenpaar nicht im aromatischen System ist und somit die Protonierung ohne Aufhebung der Aromatizität möglich ist.	

g) ***Kreuze an*** *und* ***begründe*** *kurz, welches Amin bei einer Substitutionsreaktion reaktiver ist.*

	
☐	X
Durch die cyclische Form ist das freie Elektronenpaar am N beim Chinuclidin nicht so stark sterisch gehindert wie bei der offenkettigen Form des Triethylamins und daher ist das Chinuclidin bei Substitutionen reaktiver.	

Wenn mehrere funktionelle Gruppen vorhanden sind, stellt sich die Frage nach der Chemoselektivität, d.h. welche funktionelle Gruppe bevorzugt reagiert.



Hinweis: Pyridin fungiert in dieser Reaktion nur als Base.

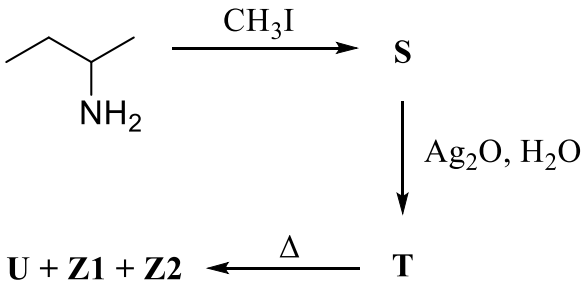
*h) **Gib** den Namen der gebildeten funktionellen Gruppe **an**.*

Amid-Gruppe

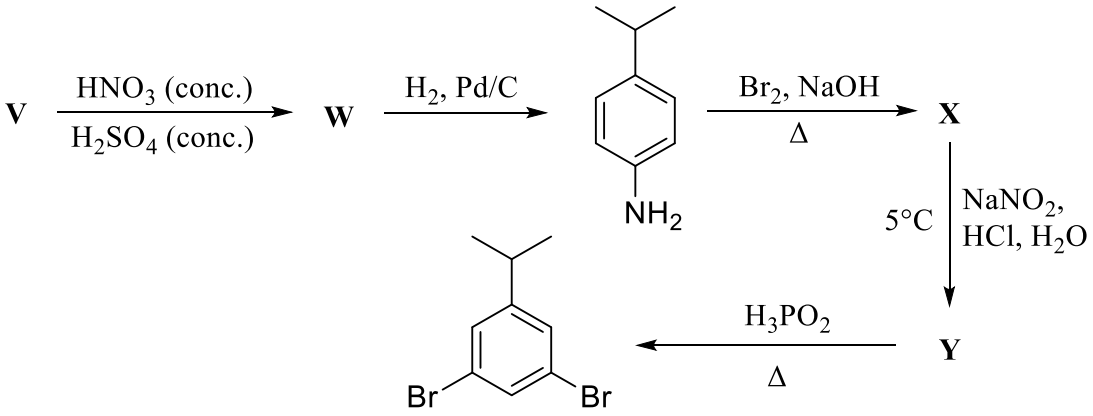
*i) **Kreuze** den Grund für die Chemoselektivität **an**.*

☐	Die Base deprotoniert die Hydroxylgruppe und die entstehende Alkoholat-Gruppe kann aufgrund der Ladung keine Substitutionsreaktion eingehen.
X	Amine sind nucleophiler als Alkohole und reagieren daher zuerst.
☐	Im Reaktionsverlauf bildet sich zuerst der Ester durch Substitution an der Hydroxylgruppe, dieser ist aber instabil und lagert sich sofort zu dem Produkt um.
☐	Die Aromatizität des Edukts kann nur bei einer Reaktion an der Aminogruppe, nicht aber bei einer Reaktion an der Hydroxylgruppe, regeneriert werden, wodurch das aromatische Produkt als stabileres Produkt entsteht.

Die Chemie von Aminen ist noch deutlich vielseitiger. Zwei Beispiele sind nachfolgend gezeigt.

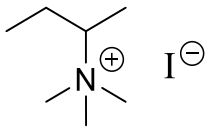
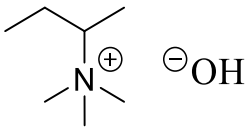
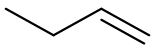
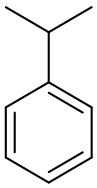
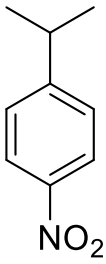
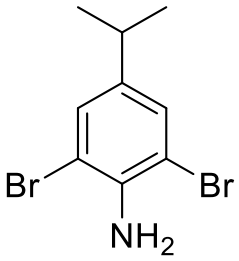
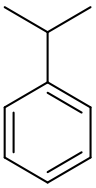


Hinweis: Die Summenformel von **T** ist $C_7H_{19}NO$. Bei der Bildung von **U** entstehen **Z1** und **Z2** als stöchiometrische Nebenprodukte.



Hinweis: V ist ein reiner Kohlenwasserstoff.

j) ***Gib*** *die Strukturformeln der Stoffe* ***S*** *bis* ***U***, ***Z1***, ***Z2*** *sowie* ***V*** *bis* ***Y*** ***an***.

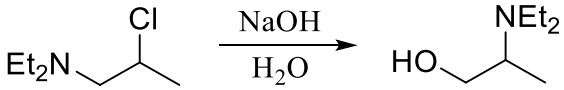
S 	**T** 	**U** 
Z1	**Z2** H_2O	
V  **W** 	**X** 	**V** 

Die Bromierung des 4-Isopropylanilin zu Verbindung **X** wird im Basischen durchgeführt, da die Aminogruppe statt ortho-dirigierend im Sauren auch meta-dirigierend sein kann.

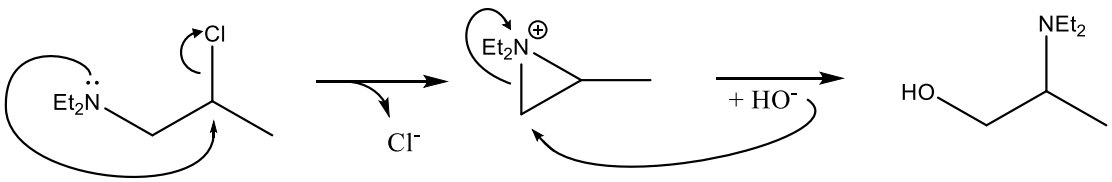
k) ***Begründe*** *kurz, warum Aminogruppen im Sauren meta-dirigierend werden.*

Die Aminogruppe wird protoniert, wodurch sie keinen +M-Effekt mehr hat. Es verbleibt ein (durch die Protonierung starker) -I-Effekt, der eine Metadirigierung bewirkt.

Eine weitere spannende Reaktion ist folgende:



l) ***Formuliere*** *den Reaktionsmechanismus der Reaktion.*



Internationale ChemieOlympiade

Klausur 1 zur dritten Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Name, Vorname: _____

Schülercode: _____

Bundesland: _____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	240 min.
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte!
Atommassen	Benutze nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird gewertet!
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

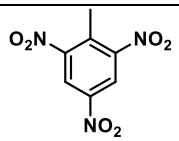
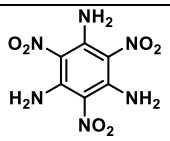
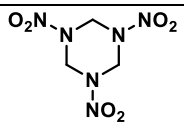
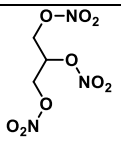
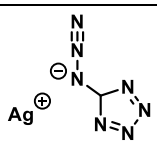
Aufgabe 3-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuze die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Elemente hat eine höhere erste Ionisierungsenergie als Arsen?

☐	☐	☐	☐	☐
N	Ga	Br	Bi	Na

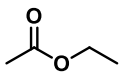
b) Welcher der folgenden Explosivstoffe hat den höchsten Massenanteil von Stickstoff?

☐	☐	☐	☐	☐
				

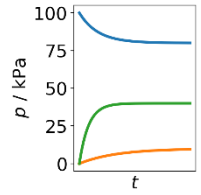
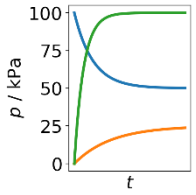
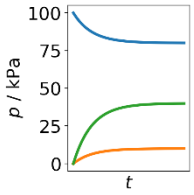
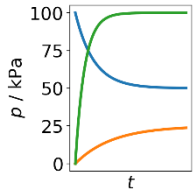
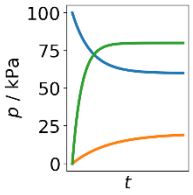
c) Welches dieser Salze reagiert basisch?

☐	☐	☐	☐	☐
AgCl	$FeSO_4$	$NaHCO_3$	NH_4NO_3	K_3PO_4

d) Welches dieser Lösungsmittel ist mit Wasser vollständig mischbar?

☐	☐	☐	☐	☐
	CH_2Cl_2		CH_3OH	

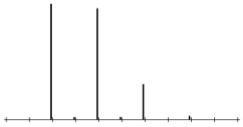
e) Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2\ N_2O_5 \rightleftharpoons O_2 + 4\ NO_2$ beträgt bei gegebenen Bedingungen 0,228. Welche Abbildung gibt den korrekten Verlauf der Partialdrücke bei der Gleichgewichtseinstellung bei konstantem Volumen, ausgehend von 1 bar N_2O_5, wieder?

☐	☐	☐	☐	☐
				

f) Das Löslichkeitsprodukt von Calciumfluorid beträgt $3{,}9 \cdot 10^{-11}$. Wie groß ist die Löslichkeit des Salzes?

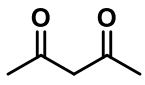
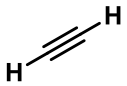
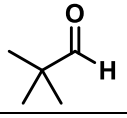
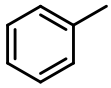
☐	☐	☐	☐	☐
16,7 mg L^{-1}	0,214 mmol L^{-1}	0,339 mmol L^{-1}	6,24 µmol L^{-1}	26,5 mg L^{-1}

g) Natürliches Chlor enthält die beiden Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl. Wie groß ist z in der Summenformel einer Verbindung $C_xH_yCl_z$, die das abgebildete Massenspektrum ergibt?



☐	☐	☐	☐	☐
0	1	2	3	4

h) Welches Molekül hat eine C—H-Bindung, die acider als die in Aceton ist?

☐	☐	☐	☐	☐
				

i) Wie viele Konstitutionsisomere gibt es von Heptan?

☐	☐	☐	☐	☐
6	7	8	9	10

j) Licht welcher Wellenlänge, Frequenz oder Energie ist rot?

☐	☐	☐	☐	☐
532 nm	$4{,}32 \cdot 10^{14}$ Hz	$5{,}64 \cdot 10^{14}$ Hz	419 nm	$2{,}86 \cdot 10^{-19}$ J

Aufgabe 3-02 Ionenlotto – (Zweifelhafter) Spaß für Chemiestudierende 30 Punkte

Verschiedene Ionen in einer Probe nachzuweisen, ist mit klassischen Nachweisen oft nicht möglich, ohne die Ionen vorher zu trennen. Für die Trennung der Kationen kann der Trennungsgang verwendet werden, welcher an vielen deutschen Universitäten Teil der Grundausbildung ist. Die Grundidee des Trennungsgangs ist die Ausnutzung unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte, d. h. das stufenweise Abtrennen schwerlöslicher von leichtlöslichen Salzen.

Die Ursubstanz (= Probe) wird zunächst in Salzsäure mit etwas Salpetersäure gelöst und anschließend die Salpetersäure durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure (= Zugabe HCl und dann starkes Eindampfen) entfernt.

a) Stelle die Reaktionsgleichung für die Entfernung der Salpetersäure mit konz. HCl auf.

Die Salpetersäure ist vollständig entfernt, wenn sich angefeuchtetes Iodidstärkepapier im Dampf nicht mehr färbt.

b) Erkläre die Wirkungsweise dieses Nachweises unter Nutzung einer Reaktionsgleichung.

Als erste Gruppe werden die Ionen mit schwerlöslichen Chloriden abgetrennt, dies sind AgCl und $PbCl_2$. Die verbleibende Lösung enthält die restlichen Kationen, jedoch weiterhin auch Pb(II)-Ionen.

c) Begründe kurz, warum Blei-Ionen sowohl im Niederschlag als auch in der Lösung enthalten sind.

Wird in die Lösung bei saurem pH-Wert Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann fallen mehrere Sulfide aus, u.a. As_2S_3, Sb_2S_3 und SnS.

d) Begründe kurz, warum Ni^{2+} unter den gegebenen Bedingungen nicht als NiS ausfällt, während es im Basischen mit H_2S gefällt werden kann.

Die drei hier betrachteten Sulfide (As_2S_3, Sb_2S_3 und Sn_S) werden anschließend durch die Zugabe von Ammoniumpolysulfidlösung ($(NH_4)_2S_x$) als Sulfidkomplex gelöst und dabei oxidiert. Durch diesen Schritt können sie von anderen Sulfiden abgetrennt werden.

e) Stelle die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von As_2S_3 mit Polysulfid-Lösung auf.

Wird die entstandene Lösung mit 7 M HCl angesäuert, fallen zunächst die Elemente wieder als Sulfide aus. Zwei der Sulfide lösen sich als Chloridokomplexe **A1+A2**, nur ein Sulfid bleibt als schwerlöslicher Niederschlag **B** zurück. **B** wird mit Zinkspänen und Schwefelsäure versetzt, dabei bildet sich Gas **C**. Dieses bildet beim Verbrennen nahe an kalten Oberflächen einen schwarzen Niederschlag **D**, welcher in ammoniakalischer Wasserstoffperoxidlösung löslich ist.

Wird in die Lösung **A1+A2** ein polierter Eisennagel gestellt, scheiden sich an diesem schwarze Flocken ab, der Niederschlag **E**. In der verbliebenen Lösung **F** kann das verbliebene Element durch Lumineszenz in der Brennerflamme nachgewiesen werden. Die Lösung **A1+A2** lumineszieret hingegen nicht in der Brennerflamme.

*f) Gib die Formeln für die Ionen oder Niederschläge **A1** bis **E** an.*

A1+A2	
B	
C	
D	
E	

Niederschlag **B** enthält neben dem nachzuweisenden Bestandteil häufig noch einen anderen Bestandteil.

g) Gib an, welcher Feststoff beim Ansäuern der Ausgangslösung zusätzlich gebildet wird.

Bei der Reaktion von **B** zu **C** werden den Zinkspänen häufig wenige Körnchen Kupfersulfat zugesetzt. Es ist dabei wichtig, dass nicht zu viel Kupfersulfat zugesetzt wird.

h) Begründe kurz, wie die Zugabe von Kupfersulfat die Reaktion fördert. Begründe weiterhin, warum es nicht zu viel Kupfersulfat sein darf.

i) Kreuze alle richtigen Aussagen an.

☐	Nur Sn(IV)-Ionen lumineszieren in der Brennerflamme.
☐	Nur Sn(II)-Ionen lumineszieren in der Brennerflamme.
☐	Alle Zinn-Spezies, unabhängig von deren Oxidationszahl, lumineszieren in der Brennerflamme.
☐	Lösung **A1+A2** enthält Sn(II)-Ionen.

Meist müssen im Rahmen des Praktikums auch die gängigen Gegenionen nachgewiesen werden, u.a. CH_3COO^-, BO_3^{3-}, CO_3^{2-} und S^{2-}. Dazu werden mit der Ursubstanz mehrere Proben durchgeführt:

i. Die Ursubstanz wird mit Methanol und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach einer Minute wird das Gemisch entzündet.
ii. Die Ursubstanz wird mit KHSO4 und einem Tropfen Wasser im Mörser verrieben.
iii. Die Ursubstanz wird in einem kleinen Gefäß mit Zinkpulver gemischt. An den Deckel wird von innen ein angefeuchtetes Stück Bleiacetatpapier geklebt. Es wird halbkonzentrierte Salzsäure zugegeben und das Gefäß verschlossen.
iv. Die Ursubstanz wird in einem kleinen Gefäß mit wenig CuSO4 gemischt. Auf den Deckel werden von außen und innen einige kleine Ba(OH)2-Tropfen gesetzt. Es wird verdünnte Salzsäure zugegeben und das Gefäß verschlossen.

j) Ordne die nachzuweisenden Anionen den beschriebenen Proben zu. Gib die Namen der Ionen an. Beschreibe kurz die Beobachtung(en) bei einem positiven Nachweis.

Probe	Formel des Ions	Name des Ions	Positiver Nachweis
i			
ii			
iii			
iv			

k) Begründe kurz, warum bei Nachweis III Zinkpulver zugegeben wird.

Aufgabe 3-03 Gib mir Stoff, sonst werd' ich sauer! 27 Punkte

Der Sauerstoffbedarf ist ein wichtiger Parameter in der Abwasseranalyse und -aufbereitung. Dabei wird zwischen dem theoretischen, dem chemischen und dem biochemischen Sauerstoffbedarf unterschieden.

Theoretischer Sauerstoffbedarf (TSB)

Der TSB beschreibt die theoretisch berechnete Menge an Sauerstoff, die zur vollständigen Oxidation einer Substanz zu den finalen Oxidationsprodukten benötigt wird.

Die Oxidation von Glycin ($CH_2(NH_2)COOH$) verläuft in drei Schritten:

i. Oxidation von Kohlenstoff und Stickstoff zu Kohlenstoffdioxid und Ammoniak
ii. Oxidation von Ammoniak zu Nitrit
iii. Oxidation von Nitrit zu Nitrat

Der TSB entspricht der Summe des für alle drei Schritte benötigten Sauerstoffs.

a) Gib die Reaktionsgleichungen für die drei Schritte der Oxidation von Glycin an.

b) Berechne den TSB für Glycin [in g Sauerstoff/g Glycin]. Wenn du Teilaufgabe a) nicht gelöst hast, nimm einen Verbrauch von 5 mol O_2 pro mol Glycin an.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB ist ein Maß für die Menge aller oxidierbaren Bestandteile in einer Wasserprobe, wobei in Trink- und Abwasser vornehmlich organische Verunreinigungen für den CSB verantwortlich sind. Der CSB ist die Sauerstoffmenge, die benötigt würde, wenn all diese Spezies mit Sauerstoff oxidiert würden. Der CSB kann durch Ansäuern der Probe und anschließende Reaktion mit Kaliumdichromat bestimmt werden. Dabei ergibt sich folgende Stöchiometrie:

$$\mathrm{C_nH_aO_bN_c} + d\ \mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + (8d + c)\ \mathrm{H^+} \rightarrow n\ \mathrm{CO_2} + \left(\frac{a + 8d - 3c}{2}\right)\mathrm{H_2O} + c\ \mathrm{NH_4^+} + 2d\ \mathrm{Cr^{3+}}$$

$$mit\ d = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

c) Berechne das Volumen einer 0,25 M Kaliumdichromat-Lösung sowie das Volumen an konzentrierter Schwefelsäure (w = 98,3 %, ρ = 1,84 g/mL), das bei der Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs von 1,000 g Glycin verbraucht wird.

Oxidierbare anorganische Bestandteile der Wasserprobe wie z. B. Chloridionen können die Bestimmung des CSB organischer Substanzen stören, da diese ebenfalls mit Kaliumdichromat reagieren. Durch Zusatz von Quecksilber(II)-sulfat ($HgSO_4$) können Chloridionen aus der Probe entfernt werden.

d) Gib die Reaktionsgleichung der Reaktion von Chloridionen mit Kaliumdichromat im sauren Milieu an.

e) Gib die Reaktionsgleichung der Reaktion von Chloridionen mit Quecksilber(II)-sulfat an.

Bei der Verwendung einer mit Schwefelsäure versetzten Kaliumdichromat-Lösung ist auf die richtige Einstellung der Temperatur sowie der Konzentrationen der Lösungen zu achten. In einer konzentrierten Kaliumdichromat-Lösung wird bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure temperaturabhängig folgendes beobachtet: Bei zu geringer Temperatur bilden sich rote Kristalle, bei zu hoher Temperatur bildet sich ein violetter Feststoff und eine Gasentwicklung findet statt.

f) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion einer Kaliumdichromat-Lösung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure an.

g) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion einer Kaliumdichromat-Lösung mit heißer konzentrierter Schwefelsäure an.

Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Der BSB ist die Menge an Sauerstoff, die beim biotischen Abbau von organischen Substanzen in einer Wasserprobe benötigt wird. Eine Möglichkeit, den BSB zu bestimmen, ist die Wasserprobe bei definierten Bedingungen für eine bestimmte Zeit aufzubewahren und den Verbrauch an gelöstem Sauerstoff zu messen. Dazu wird z. B. die Konzentration des gelösten Sauerstoffs vor und nach der Lagerung der Probe mit der 1888 von Lajos Winkler entwickelten Winkler-Titration bestimmt. Die Reaktionen der mehrstufigen Titration sind im Folgenden zusammengefasst, allerdings wurden bei der Notation die stöchiometrischen Faktoren ausgelassen.

Die Zugabe von Amidosulfonsäure (NH_2SO_3H) zur Probe verhindert eine Störung der Analyse durch eventuell vorhandenes Nitrit, da dieses eine unerwünschte Reaktion mit Iodid eingeht.

h) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Nitrit mit Amidosulfonsäure an.

i) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Nitrit mit Iodid im sauren Milieu an.

300 mL einer Wasserprobe werden in ein Winkler-Probengefäß überführt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien wird die Probe für die anschließende Titration mit einer Thiosulfat-Maßlösung vorbereitet (Lösung A). Bei einer Titration von 200 mL von Lösung A wurden 10,0 mL einer Thiosulfat-Maßlösung (c = 15 mM) verbraucht.

Während der Winkler-Titration laufen folgende chemische Reaktionen ab:

1. $4\ Mn^{2+} + O_2 + 8\ OH^- + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Mn(OH)_3$
2. $2\ Mn(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 + 3\ I^- \rightarrow 2\ Mn^{2+} + I_3^- + 3\ SO_4^{2-} + 6\ H_2O$
3. $2\ S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3\ I^-$

j) Eine gesättigte Sauerstofflösung enthält bei gleicher Temperatur wie die Probenlösung 9,1 mg O_2/L. Berechne die prozentuale Sauerstoffsättigung der Wasserprobe in mg O_2/L.

Aufgabe 3-04 Bor, ey! 20 Punkte

Die Boraxperle dient als Vorprobe auf das Vorhandensein mancher Kationen in einer Mischung unbekannter Salze. In Abhängigkeit des Salzes erscheint die Boraxperle z. T. in einer charakteristischen Farbe.

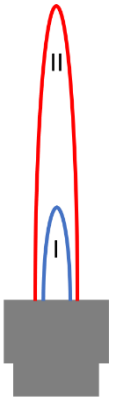
Um eine Boraxperle zu erzeugen, wird zunächst Borax ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$) mit einem Magnesiastäbchen aufgenommen und in der Bunsenbrennerflamme geschmolzen. Formal wird bei diesem Ausglühen jegliches Wasser entfernt. Zur Analyse wird dann eine geringe Menge der unbekannten Substanz mit der heißen Boraxperle aufgenommen und erneut in die Brennerflamme gehalten.

a) Zeichne die Lewis-Strukturformel des Tetraborat-Anions $B_4O_5(OH)_4^{2-}$.

b) Formuliere die Reaktion für das Ausglühen von Borax.

c) Formuliere die allgemeine Reaktion für die Bildung eines Metallborats ausgehend vom Sulfat (MSO_4) in der heißen Boraxperle.

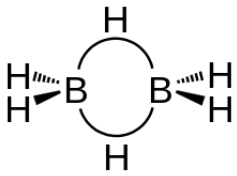
Die Farbe der Boraxperle hängt nicht nur vom Kation, sondern auch davon ab, in welchem Bereich der Flamme sie erzeugt wurde, wie untenstehende Tabelle verdeutlicht.



Element	Bereich I	Bereich II
Mn	farblos	violett
Fe	schwach grün	farblos bis gelb-rot
Co	blau	blau
Cu	rotbraun	blau-grün

d) Erkläre, warum in den beiden Bereichen der Flamme unterschiedlich gefärbte Boraxperlen entstehen. Erläutere dabei anhand mindestens eines Metalls in der obenstehenden Tabelle (außer Co), welche chemischen Spezies die Färbungen verursachen.

Borane (Borwasserstoffverbindungen) sind durch ihre charakteristischen Bindungen von besonderer Bedeutung in der anorganischen Chemie. Die B-H-B-Bindung wird als Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung beschrieben.



Diboran kann durch Hydrierung von Bortrifluorid mit Lithiumhydrid gewonnen werden.

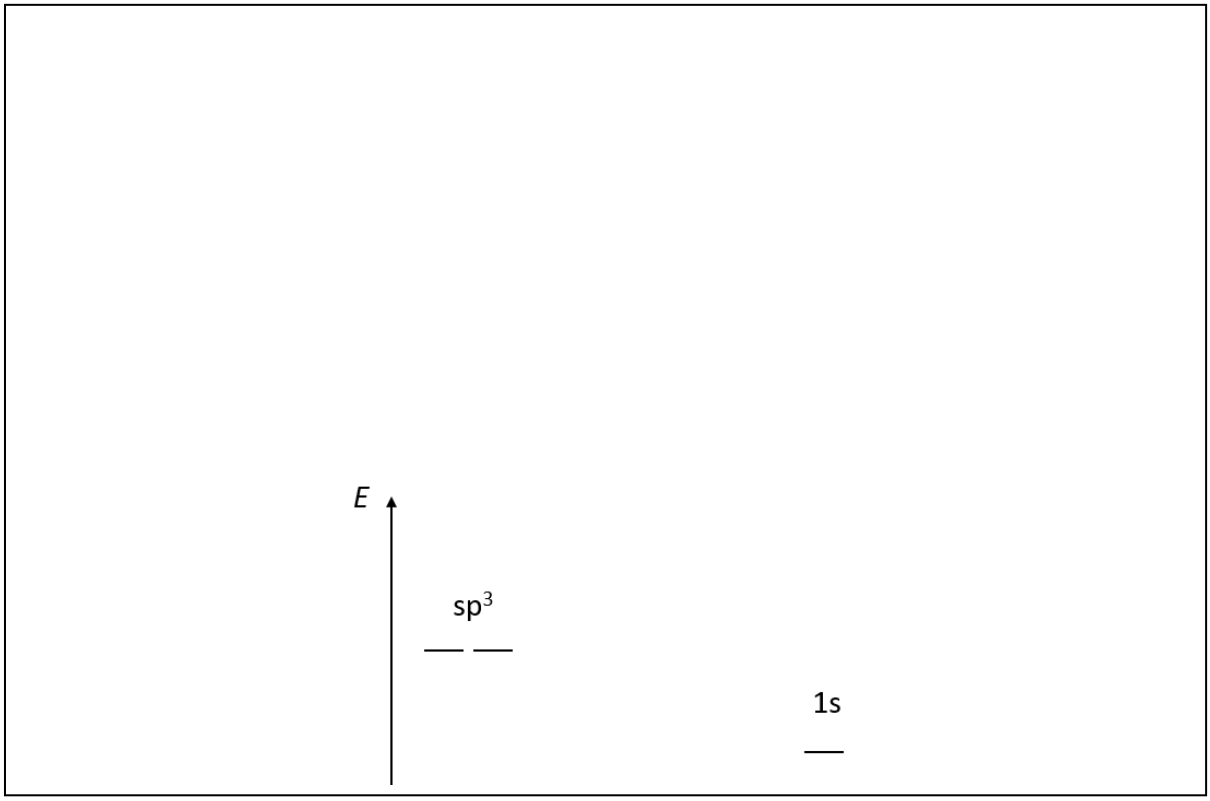
e) Gib die Reaktionsgleichung für die Gewinnung von Diboran aus den oben genannten Stoffen an.

Monoboran (BH_3) dimerisiert bei Standardbedingungen zu Diboran. Das Gleichgewicht liegt dabei deutlich auf der Seite des Diborans.

f) Erkläre die Tendenz des Monoborans zur Dimerisierung, indem du

i. die vorliegenden Bindungsverhältnisse mit den Bindungsverhältnissen von $AlCl_3$ in flüssiger Phase vergleichst und

ii. das untenstehende Orbitalschema der B-H-B-Bindung vervollständigst. Zeichne dazu die Energieniveaus der entstehenden Molekülorbitale ein und ergänze die Elektronen durch Pfeile.



Diboran kann auf verschiedene Arten mit Ammoniak reagieren. In beiden Fällen entstehen Addukte mit der gleichen Verhältnisformel. Wird es bei Trockeneis-Kühlung mit flüssigem Ammoniak versetzt, entsteht Verbindung **1**. Wird jedoch Diboran vorher in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, entsteht Verbindung **2**.

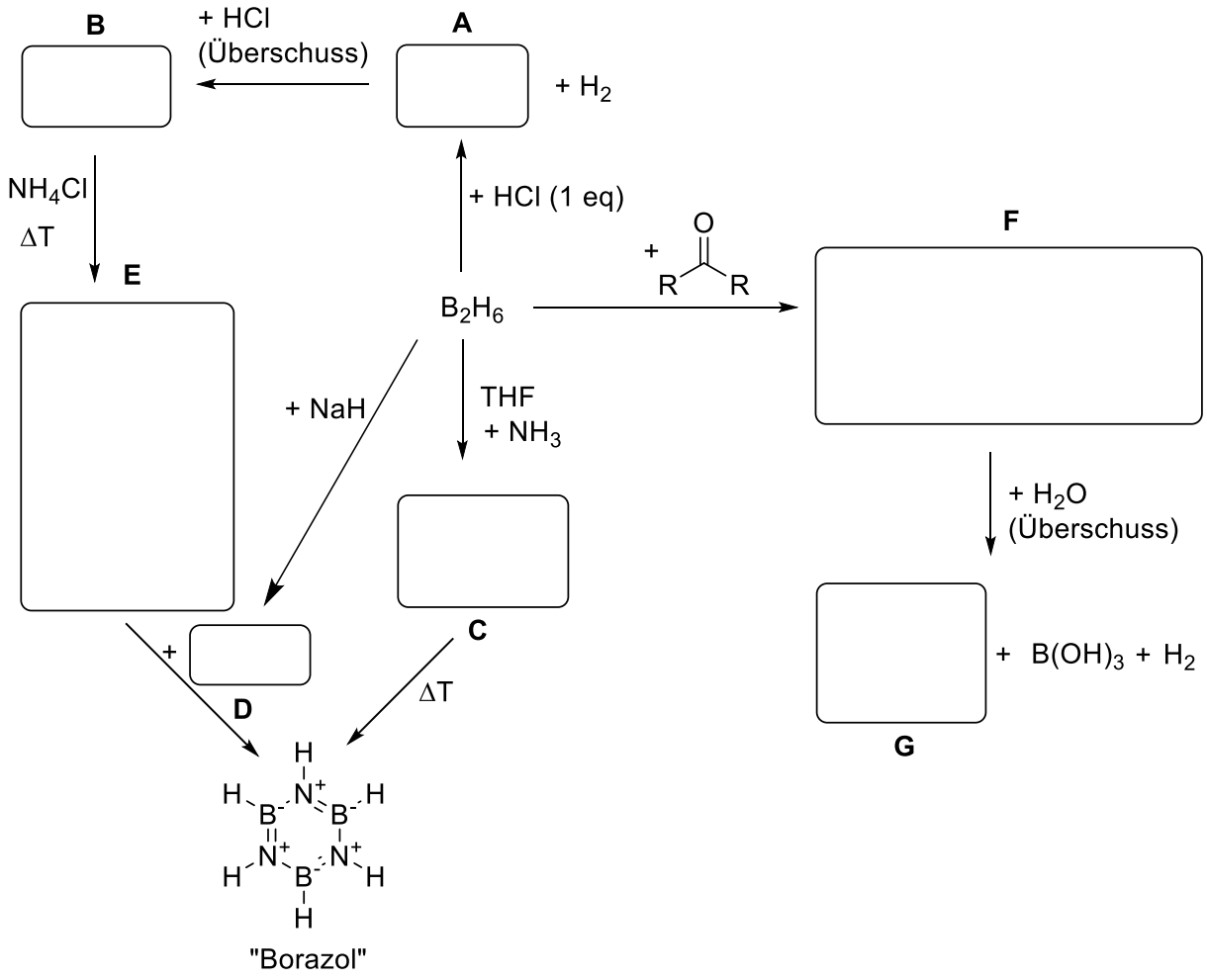
*g) Gib die Lewis-Formeln der möglichen Produkte einer Reaktion von Diboran mit Ammoniak an. (Es ist keine Zuordnung der Produkte zu **1** bzw. **2** nötig!) Gib zudem an, um was für einen Reaktionstyp es sich handelt und welche Rolle Diboran einnimmt.*

Aufgrund seiner charakteristischen Bindungen verhält sich Diboran in manchen Reaktionen ungewöhnlich. Im Folgenden ist ein Reaktionsschema gezeigt.

*h) Gib die Summenformeln der Verbindungen **A**-**D** an und zeichne die Strukturformeln der fehlenden Verbindungen **E**-**G**. Hinweise:*

*i. Bei den Verbindungen **A** und **G** sind zur Hilfe alle Produkte der Reaktion angegeben. Bei den übrigen Reaktionen ist das nicht immer der Fall.*

ii. Nicht in allen Fällen sind die stöchiometrischen Koeffizienten an den Pfeilen angegeben.



Aufgabe 3-05 Lass dich nicht in die Irre führen! 30,5 Punkte

[...] Oft hab' ich deine Bahnen schon betrachtet
Und um sie zu berechnen sann ich viel.
Bald sah ich leuchtend dich, bald tief umnachtet –
Woraus besteht dein Kern, was ist dein Ziel? [...]

Herrmann von Lingg: „Stern und Irrlicht"

Dieses Gedicht handelt von einem Irrlicht, einer Leuchterscheinung, die von einigen Augenzeugen nachts in Form eines fahl-blauen Leuchtens in Sümpfen oder Mooren beobachtet wurde. Die Leuchterscheinung soll aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu flackernden Laternen Wanderer in die Irre führen, woher sie ihren Namen hat. Der chemische Hintergrund dieses Phänomens ist umstritten. Bereits im 16. Jahrhundert wurde jedoch die Hypothese formuliert, dass verschiedene Sumpfgase an dem Vorgang beteiligt sind, allem voran Methan (CH_4), Phosphan (PH_3) und Diphosphan (P_2H_6).

a) *Zeichne die Keilstrichformeln von Methan, Phosphan und Diphosphan und erkläre, warum alle drei Verbindungen bei Normalbedingungen gasförmig sind.*

Mischungen aus Phosphan und Diphosphan entzünden sich spontan bei Kontakt mit Luft und reagieren dabei zu Partikeln aus festem Phosphor(V)oxid (P_4O_{10}) sowie Wasserdampf.

b) *Welche Bezeichnung für das bei der Verbrennung von Phosphan bzw. Diphosphan entstehende Stoffgemisch trifft am ehesten zu? Kreuze die richtige(n) Antwort(en) an.*

☐	☐	☐	☐	☐
Gasgemisch	Nebel	Aerosol	Suspension	Rauch

c) *Formuliere Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Phosphan und Diphosphan mit Luftsauerstoff. Gib jeweils alle Aggregatzustände an.*

d) Berechne für die Verbrennung von Phosphan die molare Enthalpie- und Entropieänderung und zeige, dass die Reaktion bei 298 K thermodynamisch spontan ablaufen kann. Alle benötigten thermodynamischen Daten findest du am Ende der Aufgabe.

Wie genau die Oxidation von Phosphan mit der Entstehung von Irrlichtern zusammenhängt, ist nicht endgültig geklärt. Die dabei freigesetzte Wärme könnte zum Beispiel ausreichend sein, um das Methangas, dessen Zündtemperatur bei 580 °C liegt, zu entzünden. Betrachte folgend ein Sumpfgas, das ein Gasgemisch aus Luft (zusammengesetzt aus 80 Vol.% Stickstoff und 20 Vol.% Sauerstoff) sowie wenig Phosphan und Methan darstellt. Der Druck betrage 1013 hPa und die Umgebungstemperatur 298 K. Vernachlässige für die folgenden Teilaufgaben den Einfluss von Methan, Phosphan und den Reaktionsprodukten der Oxidation von Phosphan auf die Wärmekapazität des Sumpfgases.

e) Berechne die spezifische Wärmekapazität des betrachteten Sumpfgases. Begründe, ob du für den vorliegenden Anwendungsfall mit den C_p- oder C_V-Werten rechnen musst.

f) *Berechne, wie groß der Volumenanteil von Phosphan in dem betrachteten Sumpfgas mindestens sein müsste, damit durch die Verbrennung des gesamten Phosphans die Zündtemperatur von Methan erreicht wird. Beurteile basierend darauf, wie wahrscheinlich diese Theorie für die Entstehung von Irrlichtern ist.*
Wenn du d) nicht gelöst hast, verwende $\Delta H = -1100{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$ *für die Enthalpieänderung bei der Verbrennung von 1 mol Phosphan. Wenn du e) nicht gelöst hast, verwende* $C = 30{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ *für die Wärmekapazität des Sumpfgases.*

Das gebildete Phosphor(V)oxid reagiert mit dem Wasserdampf aus der Luft und bildet Tröpfchen aus flüssiger Phosphorsäure, die von einigen Augenzeugen als eine Art „viskose Feuchtigkeit“ beschrieben wurde.

g) *Stelle eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die beschriebene Bildung von Phosphorsäure auf. Gib alle Aggregatszustände an.*

h) *Begründe jeweils anhand des Prinzips von Le Chatelier, ob die folgenden Veränderungen die in Teilaufgabe g) betrachtete Reaktion begünstigen, nicht beeinflussen oder erschweren:*
i. *Temperaturerhöhung*
ii. *Druckerhöhung*
iii. *Erhöhung der absoluten Luftfeuchte*

Woher das im Sumpfgas enthaltene Phosphan stammt, warf ebenfalls lange Rätsel auf. Der wahrscheinlichste Ursprung ist die Reduktion von Phosphat im Rahmen der biotischen Zersetzung organischer Substanz. So könnten zum Beispiel bestimmte Bakterien unter dem Einsatz biologischer Reduktionsmittel wie Lactat Phosphan erzeugen:

$$2\ CH_3CHOHCOO^- + H_2PO_4^- \rightarrow 2\ CH_3COO^- + 2\ HCO_3^- + PH_3 + H^+ \qquad (1)$$

Eine analoge Reaktion läuft in Bakterien, die Sulfatatmung betreiben, mit Sulfat ab (Reaktion (2)). Bei 298 K, pH = 7, den Partialdrücken $p(H_2) = 10^{-3}$ bar sowie $p(PH_3) = 10^{-9}$ bar und Konzentrationen von 0,01 mol L^{-1} für alle übrigen Spezies konnten für die Sulfatatmung und drei weitere Reaktionen folgende Änderungen der Gibbs-Energie ermittelt werden:

$$2\ CH_3CHOHCOO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ CH_3COO^- + 2\ HCO_3^- + HS^- + H^+ \qquad (2)\quad \Delta G_2 = -160\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$4\ H_2 + H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow PH_3 + 4\ H_2O \qquad (3)\quad \Delta G_3 = +244\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$H_2 + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_3^{2-} + H_2O + H^+ \qquad (4)\quad \Delta G_4 = +46\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$4\ HPO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 5\ H^+ \rightarrow 4\ H_2PO_4^- + HS^- \qquad (5)\quad \Delta G_5 = -337\ \text{kJ mol}^{-1}$$

i) Berechne die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_1, die unter den oben genannten Bedingungen mit Reaktion (1) verbunden ist. Beurteile, ob die bakterielle Reduktion von Phosphat durch Lactat demzufolge thermodynamisch günstig ist.

Andererseits könnte das Phosphan auch von der Disproportionierung von Phosphonsäure stammen. Bei pH = 7 liegt diese hauptsächlich in Form von Hydrogenphosphit (HPO_3^{2-}) vor; als Nebenprodukt entsteht dann Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$).

j) Formuliere eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Disproportionierung von Hydrogenphosphit bei pH = 7.

Allerdings ist unter den oben genannten Bedingungen die Bildung von Hydrogenphosphit, zum Beispiel aus Dihydrogenphosphat und Wasserstoff (Reaktion (4)), thermodynamisch ungünstig (ΔG_4 = + 46 kJ mol^{-1}). Die Reaktion kann nur spontan ablaufen, wenn das Konzentrationsverhältnis von Hydrogenphosphit zu Dihydrogenphosphat sehr klein ist.

k) Berechne, wie groß das Konzentrationsverhältnis von Hydrogenphosphit zu Dihydrogenphosphat höchstens sein darf, sodass Reaktion (4) thermodynamisch spontan ablaufen kann. Gehe davon aus, dass alle anderen Bedingungen unverändert bleiben.

Thermodynamische Daten:

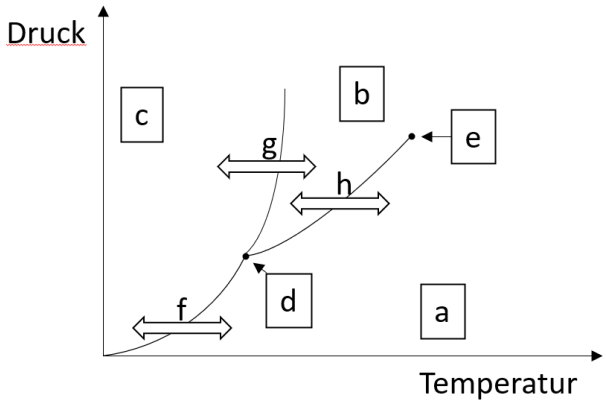
Spezies	$PH_3(g)$	$P_4O_{10}(s)$	$H_3PO_4(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H°$ / kJ mol^{-1}	5,4	– 2984,0	– 1271,7	– 241,8		
$S°$ / J mol^{-1} K^{-1}	210,2	228,9	150,8	188,8	205,2	191,6
C_p / J mol^{-1} K^{-1}	37,1				29,4	29,1
C_V / J mol^{-1} K^{-1}	28,8				21,0	20,8

Aufgabe 3-06 Spaß mit Phasendiagrammen 27 Punkte

Phasendiagramme dienen der Veranschaulichung von möglichen Zuständen eines thermodynamischen Systems. Für Reinstoffe wird klassischerweise ein Druck-Temperatur-Diagramm betrachtet (siehe Abbildung rechts). Auch andere Darstellungsweisen sind möglich, da sich das Volumen bei Phasenübergängen ebenfalls charakteristisch ändert.

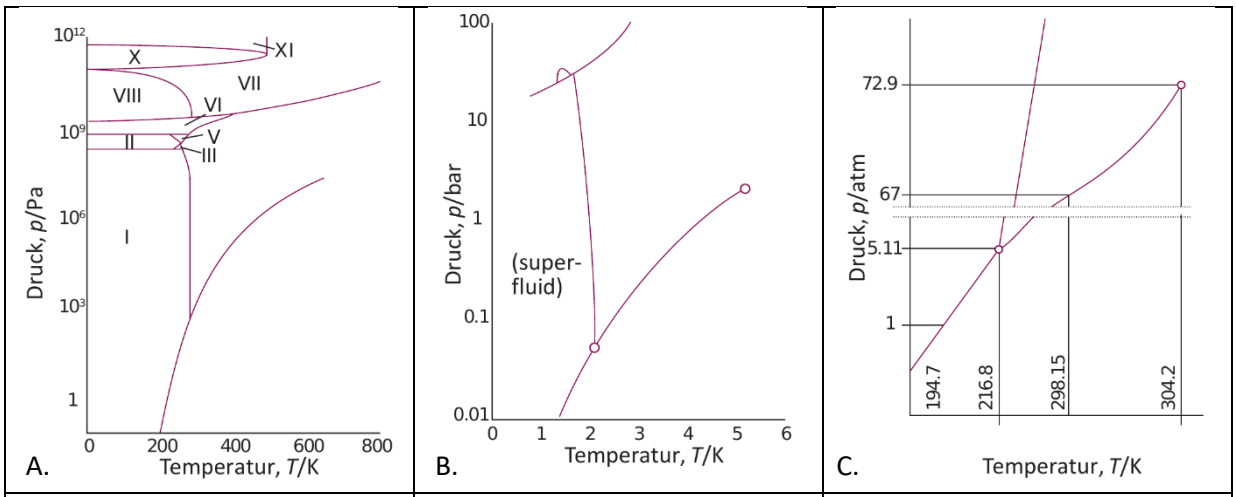
a) *Ordne den folgenden Begriffen bzw. Begriffspaaren die passenden Buchstaben (a bis h) aus dem nebenstehenden Phasendiagramm zu:*
Hinweis: Es handelt sich um Flächen, Punkte und Übergänge.

	gasförmig
	fest
	flüssig
	Kondensation/Verdampfung
	kritischer Punkt
	Schmelzen/Erstarren
	Sublimation/Resublimation
	Tripelpunkt



b) *Ordne den untenstehenden Phasendiagrammen die Substanzen Helium, Kohlenstoffdioxid und Wasser zu.*

Hinweis: Die römischen Ziffern im ersten Phasendiagramm bezeichnen verschiedene Modifikationen desselben Aggregatzustands.



Abbildungen nach: Atkins, P., De Paula, J., & Keeler, J. (2017). Atkins' physical chemistry (11th ed.). Oxford University Press.

Die Gibbs'sche Phasenregel gibt die Anzahl der Freiheitsgrade *f* in einem System mit *K* unabhängigen Substanzen (d. h. Substanzen, die nicht sofort miteinander chemisch reagieren) und *P* Phasen an:

$$f = K - P + 2$$

c) *Begründe mithilfe der Gibbs'schen Phasenregel und einer kurzen Erklärung, warum bei einem Reinstoff die Koexistenz von drei Phasen nur bei genau einem Druck und einer Temperatur, also dem Tripelpunkt, möglich ist.*

Die *p*,*T*-Diagramme aus b) sind Phasendiagramme von Reinstoffen, wohingegen in Phasendiagrammen von Mischungen zusätzlich die Mischungsverhältnisse berücksichtigt werden müssen. Phasendiagramme binärer Mischungen zeigen üblicherweise die Siede- und Kondensationskurve entweder als Isotherme oder als Isobare in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses.

d) *Begründe mithilfe der Gibbs'schen Phasenregel, warum die oben beschriebene Darstellungsform von Phasendiagrammen binärer Mischungen sinnvoll ist.*

Die häufig als Phasengrenzen bezeichneten Linien im Phasendiagramm sind genau genommen Koexistenzkurven der beiden angrenzenden Phasen. Die Steigung einer Koexistenzkurve lässt sich durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T}$$

Dabei ist $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ der mathematische Ausdruck für die Steigung der entsprechenden Kurve. Wie du den Phasendiagrammen aus Teilaufgabe b) entnehmen kannst, kann die Steigung der Koexistenzkurve fest/flüssig positiv oder negativ sein.

e) *Kreuze an, welche(s) der drei Diagramme aus Teilaufgabe b) an der Koexistenzkurve fest/flüssig eine negative Steigung aufweist/aufweisen.*

A. ☐	B. ☐	C. ☐

f) Erkläre mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung, welche physikalischen Eigenschaften vorliegen müssen, damit das Phänomen der negativen Steigung der Koexistenzkurve fest/flüssig auftreten kann.

Unter Annahme einer temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie und unter Vernachlässigung des Volumens der Flüssigkeit ist die integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung für ein ideales Gas:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Das Phasendiagramm von Cyclohexan zeigt nahezu „ideales" Verhalten, da die intermolekularen Wechselwirkungen relativ schwach sind. In der folgenden Tabelle ist der Dampfdruck von Cyclohexan in Abhängigkeit der Temperatur angegeben.

T/°C	0	50	100	150
p/bar	0,037	0,361	1,732	5,510

g) Bestimme mittels geeigneter graphischer Auftragung und der integrierten Clausius-Clapeyron-Gleichung die Verdampfungsenthalpie von Cyclohexan.

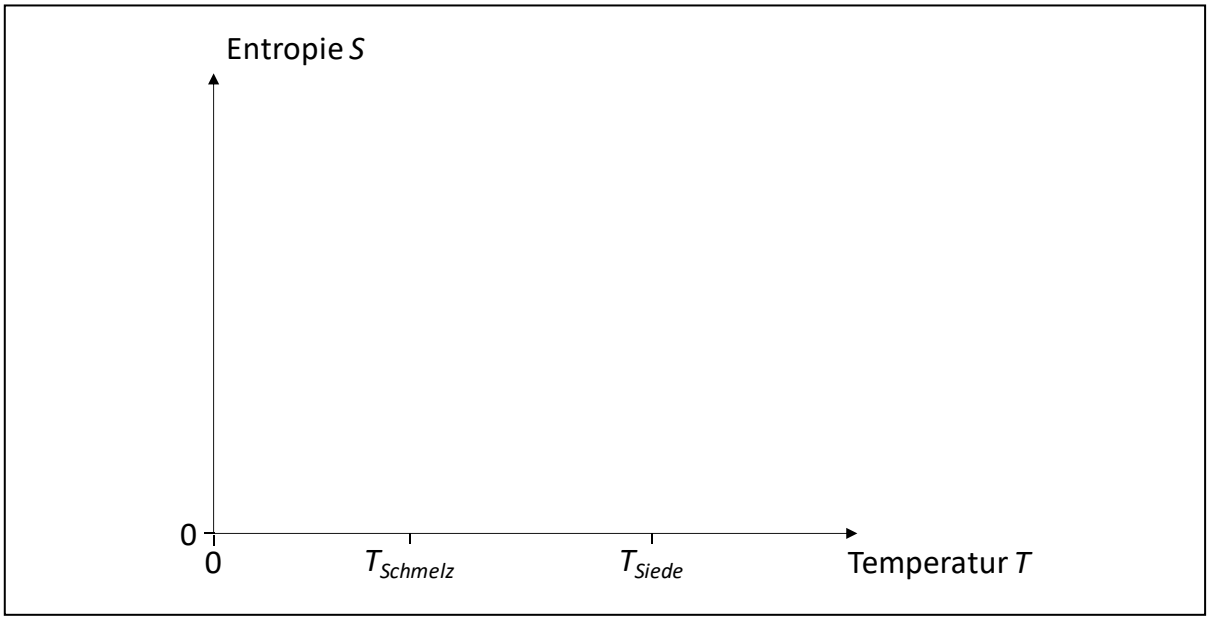
Was soll aufgetragen werden?

Wertetabelle:

Auftragung auf der nächsten Seite!

Aus dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass sich für jede chemische Verbindung absolute Entropien als Funktion der Temperatur bestimmen lassen.

h) *<u>Skizziere</u> den Verlauf der Entropie einer chemischen Verbindung im untenstehenden Diagramm. Zur Unterstützung sind die Temperaturen der Phasenübergänge gegeben.*
Hinweis: Diese Aufgabe lässt sich leicht lösen, indem Entropie als Maß für die „Unordnung" eines Systems betrachtet wird.



Reines Wasser gefriert für gewöhnlich, wenn es auf 0 °C abgekühlt wird. Durch langsames Abkühlen ist es jedoch möglich, „unterkühltes" Wasser zu erhalten. So kann beispielsweise flüssiges Wasser mit -- 10 °C erhalten werden. Das System ist metastabil. Durch einen leichten Stoß kann es zum sofortigen Kristallisieren gebracht werden.

i) Vervollständige in den untenstehenden Tabellen, ob sich die Entropien erhöhen, verringern oder nicht verändern. Kreuze dazu in jeder Zeile genau ein Feld an.

i. Gefrieren von Wasser bei 0 °C:

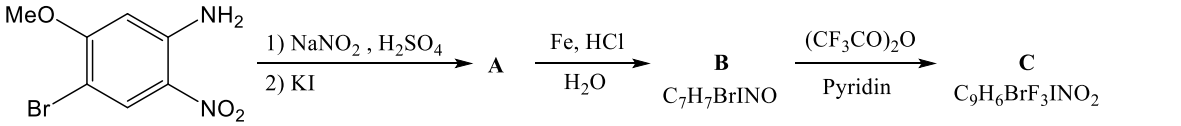
Entropie	Wird größer ($\Delta S > 0$)	Wird kleiner ($\Delta S < 0$)	Bleibt gleich ($\Delta S = 0$)
S_{System}	☐	☐	☐
S_{Umgebung}	☐	☐	☐
$S_{\text{Universum}}$	☐	☐	☐

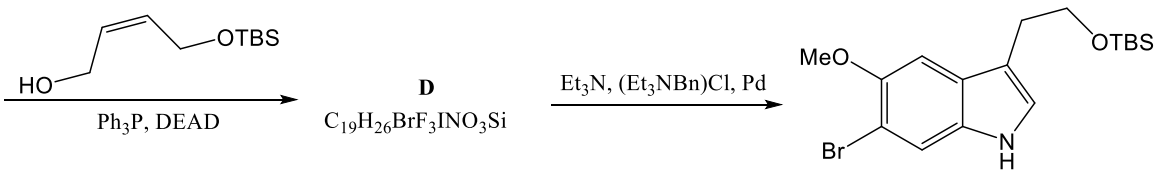
ii. Gefrieren von Wasser bei –10 °C:

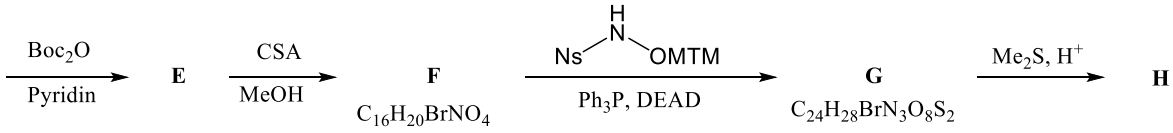
Entropie	Wird größer ($\Delta S > 0$)	Wird kleiner ($\Delta S < 0$)	Bleibt gleich ($\Delta S = 0$)
S_{System}	☐	☐	☐
S_{Umgebung}	☐	☐	☐
$S_{\text{Universum}}$	☐	☐	☐

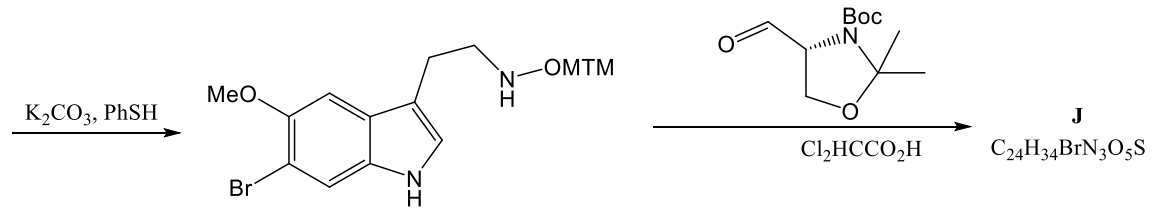
Aufgabe 3-07 Synthese von Naturstoff C 47 Punkte

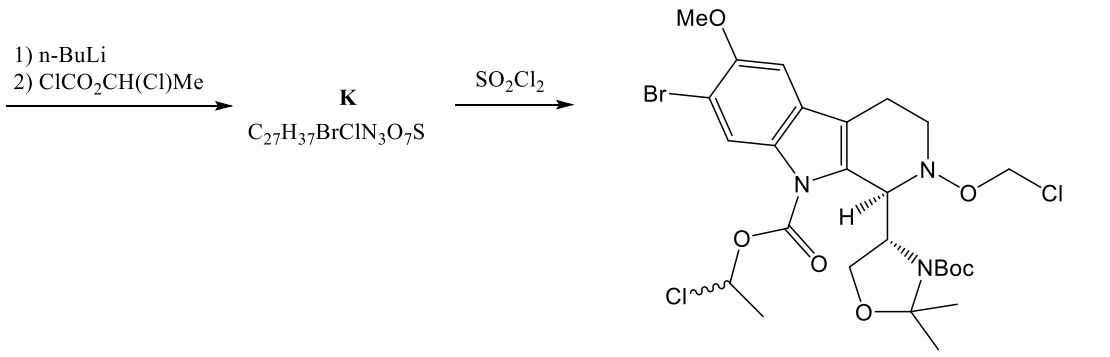
Naturstoff C ist ein cytotoxischer Naturstoff mit antitumoralen und antiviralen Eigenschaften, die noch nicht ganz verstanden sind. Neben einer biologischen Gewinnung ist auch eine klassische chemische Synthese möglich, die im Folgenden dargestellt ist. Beachte auch die Hinweise und Abkürzungen auf der nächsten Seite!

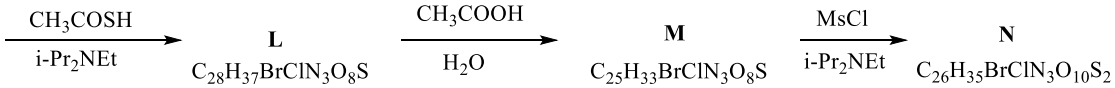


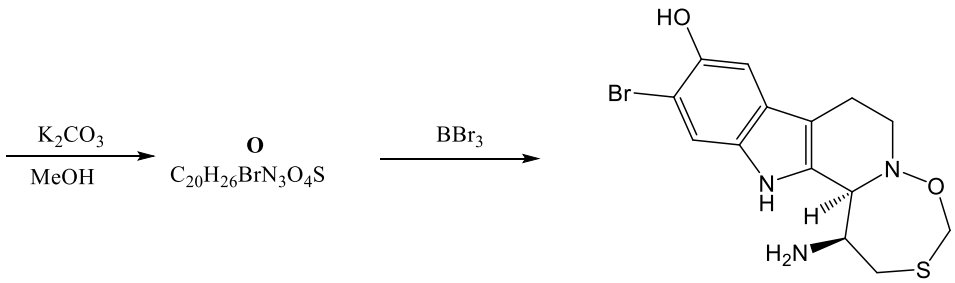








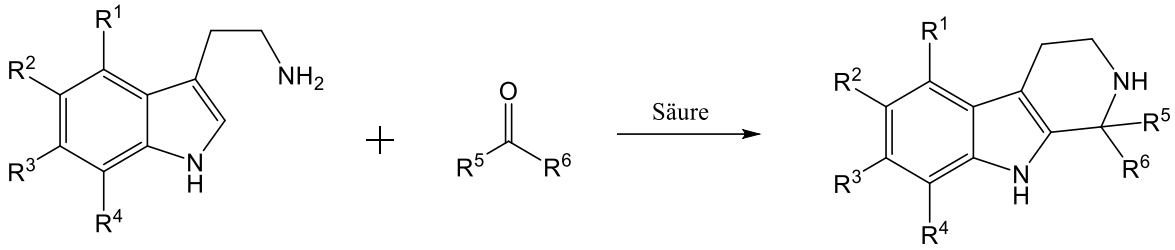




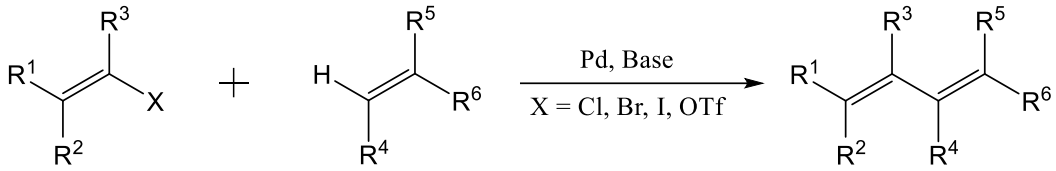
Naturstoff C

Hinweise:

- Bei der Bildung der Verbindung zwischen **D** und **E** findet neben der Namensreaktion auch noch eine Doppelbindungs-Isomerisierung statt.
- Die Pictet-Spengler-Reaktion verläuft folgendermaßen:

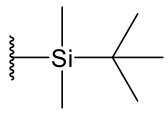


- Auch die Mizoroki-Heck-Reaktion könnte wichtig sein:

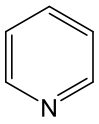


- Hier sind einige Abkürzungen aus der Synthese erklärt:

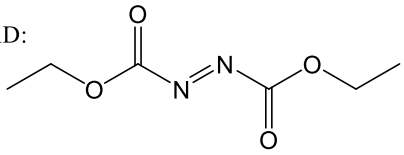
TBS:



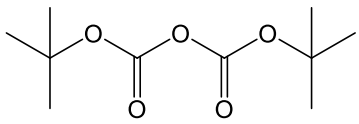
Pyridin:



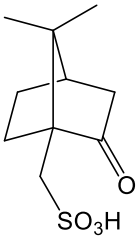
DEAD:



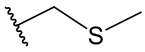
Boc_2O:



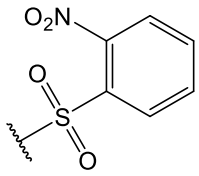
CSA:



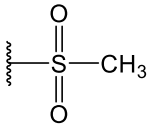
MTM:



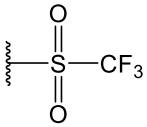
Ns:



Ms:

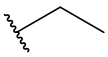


Tf:

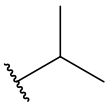


Me:

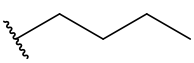
Et:



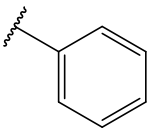
i-Pr:



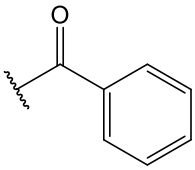
Bu:



Ph:



Bn:

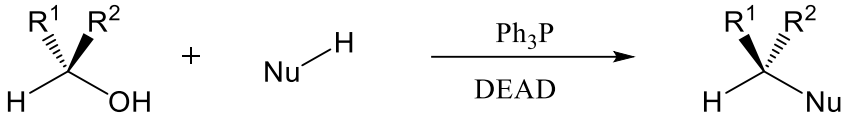


a) *Kreuze den Namen der Reaktion zur Bildung von **A** an. Gib das Redoxpaar an, das bei dieser Namensreaktion gewöhnlich eingesetzt wird. Gib zudem an, durch welches Redoxpaar es hier ersetzt wird.*

Nitrierung	Sandmeyer-Reaktion	Azokupplung
☐	☐	☐

b) *Formuliere den Mechanismus für folgende Umsetzung. Kreuze den Namen dieser Reaktion an.*

Hinweis: DEAD wird reduziert und Ph_3P oxidiert. Die Stickstoffatome im DEAD sind durch die benachbarten Carbonylgruppen elektronenarm und können durch gute Nucleophile angegriffen werden.



Keine der genannten	Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion	Claisen-Kondensation	Finkelstein-Reaktion
☐	☐	☐	☐

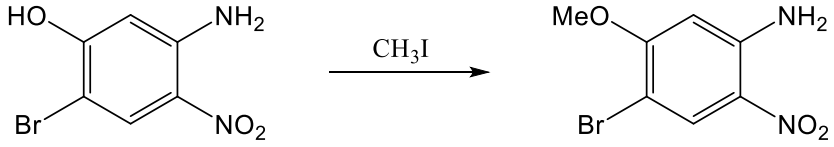
*c) <u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Stoffe **A** bis **O**. Beachte dabei auch, wenn nötig, die Stereochemie.*

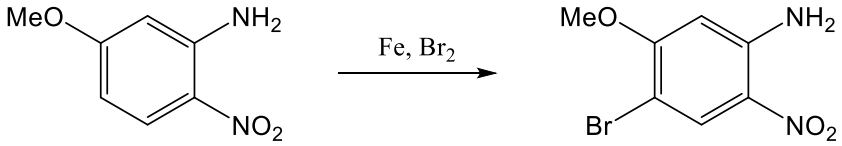
A	B
C	D
E	F
G	H

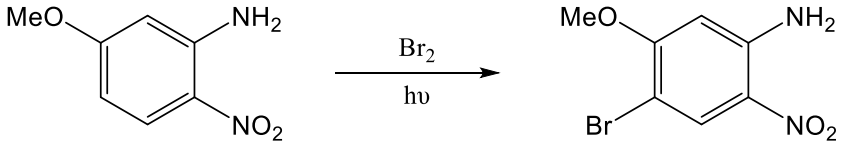
J	K
L	M
N	O

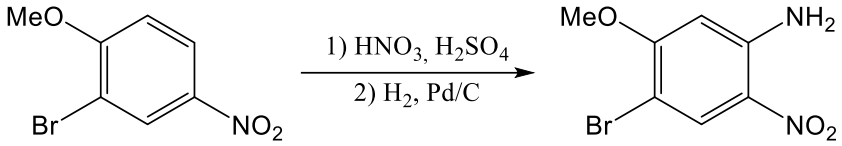
*d) <u>Nenne</u> den wichtigsten Grund, warum es bei der Bildung der Verbindung zwischen **D** und **E** zur Doppelbindungsisomerisierung kommt.*

Für die Synthese wird als Edukt 4-Brom-5-methoxy-2-nitroanilin (siehe 1. Schritt der Synthese) benötigt. Folgende Synthesemöglichkeiten wurden vorgeschlagen:

I 

II 

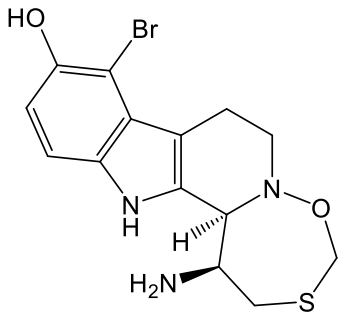
III 

IV 

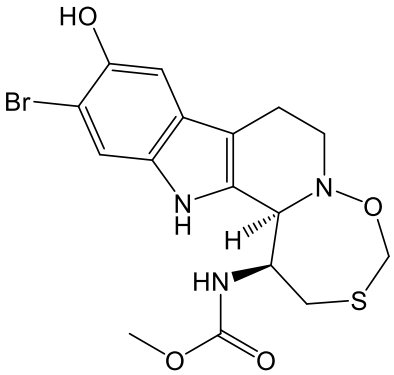
e) Gib für die vorgeschlagenen Reaktionen I-IV an, ob sie das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute liefern. Gib für die nicht funktionierenden Reaktionen die Gründe an, weshalb sie nicht funktionieren.

Reaktion	Funktioniert?	Falls nein, warum?
I		
II		
III		
IV		

Neben Naturstoff C gibt es weitere Naturstoffe dieser Klasse, u.a. Naturstoff E und Naturstoff F:



Naturstoff E

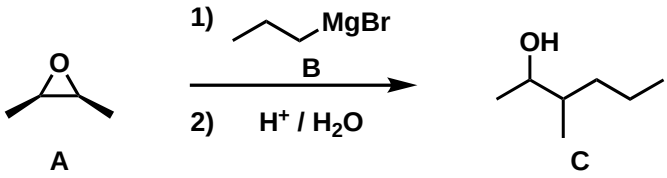


Naturstoff F

f) Erläutere kurz, welche Veränderungen jeweils an der Synthese von Naturstoff C vorgenommen werden müssen, um Naturstoff E bzw. F zu erhalten.

Aufgabe 3-08 Aller guten Ringe sind drei 30 Punkte

Dreiringe, die ein Sauerstoffatom enthalten, werden als *Epoxide* oder *Oxirane* bezeichnet. Aufgrund der hohen Ringspannung sind Epoxide besonders reaktiv und können, anders als „gewöhnliche" Ether, leicht von Nukleophilen angegriffen werden. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist im Folgenden gezeigt.



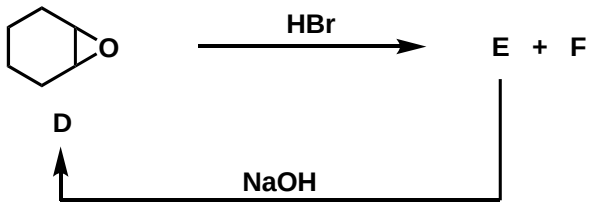
*a) Kreuze an, welche der Verbindungen **A**–**C** chiral sind.*

A	B	C
☐	☐	☐

*b) Gib an, wie viele Stereoisomere von Verbindung **C** existieren.*

*c) Gib die Strukturen der Stereoisomere von Verbindung **C** an, die in der oben gezeigten Reaktion gebildet werden.*

Wird das vom Cyclohexen abgeleitete Epoxid **D** mit Bromwasserstoff umgesetzt, so werden zwei isomere Produkte **E** und **F** erhalten. Interessanterweise reagiert unter basischen Bedingungen jedoch nur eines der beiden Produkte wieder zurück zum Epoxid **D**.

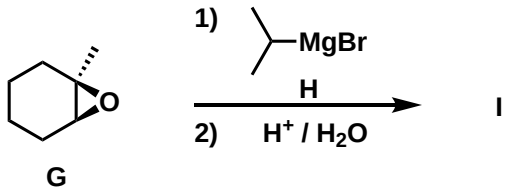


*d) Gib die Struktur der Produkte **E** und **F** an.*

Hinweis: Enantiomere können und sollen in diesem Aufgabenteil nicht unterschieden werden.

*e) Begründe stichpunktartig, warum Verbindung **F** unter basischen Bedingungen nicht zurück zum Epoxid **D** reagiert.*

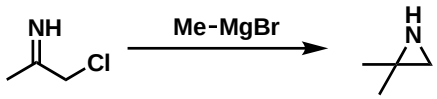
Besonders in größeren molekularen Systemen ist die Öffnung von Epoxiden eine wertvolle Reaktion, komplexe Strukturmotive selektiv aufzubauen. So wird bei der Umsetzung von Epoxid **G** unter den gezeigten Bedingungen nur ein einziges Produkt **I** erhalten.



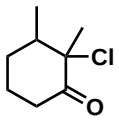
*f) Gib die Struktur des gebildeten Reaktionsprodukts **I** an. Skizziere die dreidimensionale Struktur der stabilsten Konformation von Produkt **I**.*

Eng verwandt mit den Epoxiden sind die Aziridine, die im Dreiring statt des Sauerstoffatoms ein Stickstoffatom enthalten.

g) Kreuze an, ob die getätigten Aussagen über Aziridine wahr oder falsch sind.

	wahr	falsch
Aziridine sind wesentlich basischer als die entsprechenden offenkettigen Amine, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff aufgrund der sp^2-Hybridisierung nicht am konjugierten π-System beteiligt ist und somit als Base reagieren kann.	☐	☐
Im Vergleich zu Epoxiden sind Aziridine weniger reaktiv gegenüber Nucleophilen, da die Aminogruppe im Vergleich zur Alkoxygruppe eine schlechtere Abgangsgruppe darstellt.	☐	☐
Aziridine können, wie im folgenden Beispiel gezeigt, aus α-Chloroiminen und Grignard-Verbindungen hergestellt werden. 	☐	☐
Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs sind die C–N-Bindungen in Aziridinen deutlich länger als die C–C-Bindung.	☐	☐
Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen weisen Aziridine in der Regel höhere Siedepunkte auf als die analogen Epoxide.	☐	☐
Die Reaktion von Epoxiden mit Nukleophilen erfolgt stets nach einem S_N1-Mechanismus, da das gebildete Carbokation durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff besonders stabilisiert wird.	☐	☐

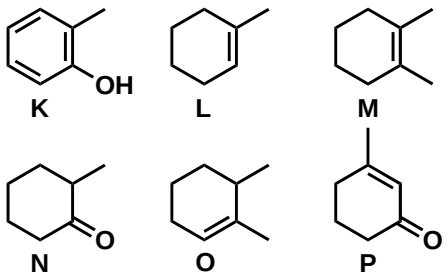
Die geschickte Kombination verschiedener Reaktionstypen zum Aufbau komplexer Strukturmotive ist eine zentrale Herausforderung der organischen Synthesechemie. Im Folgenden soll eine Synthese für Verbindung **J** entwickelt werden.



J

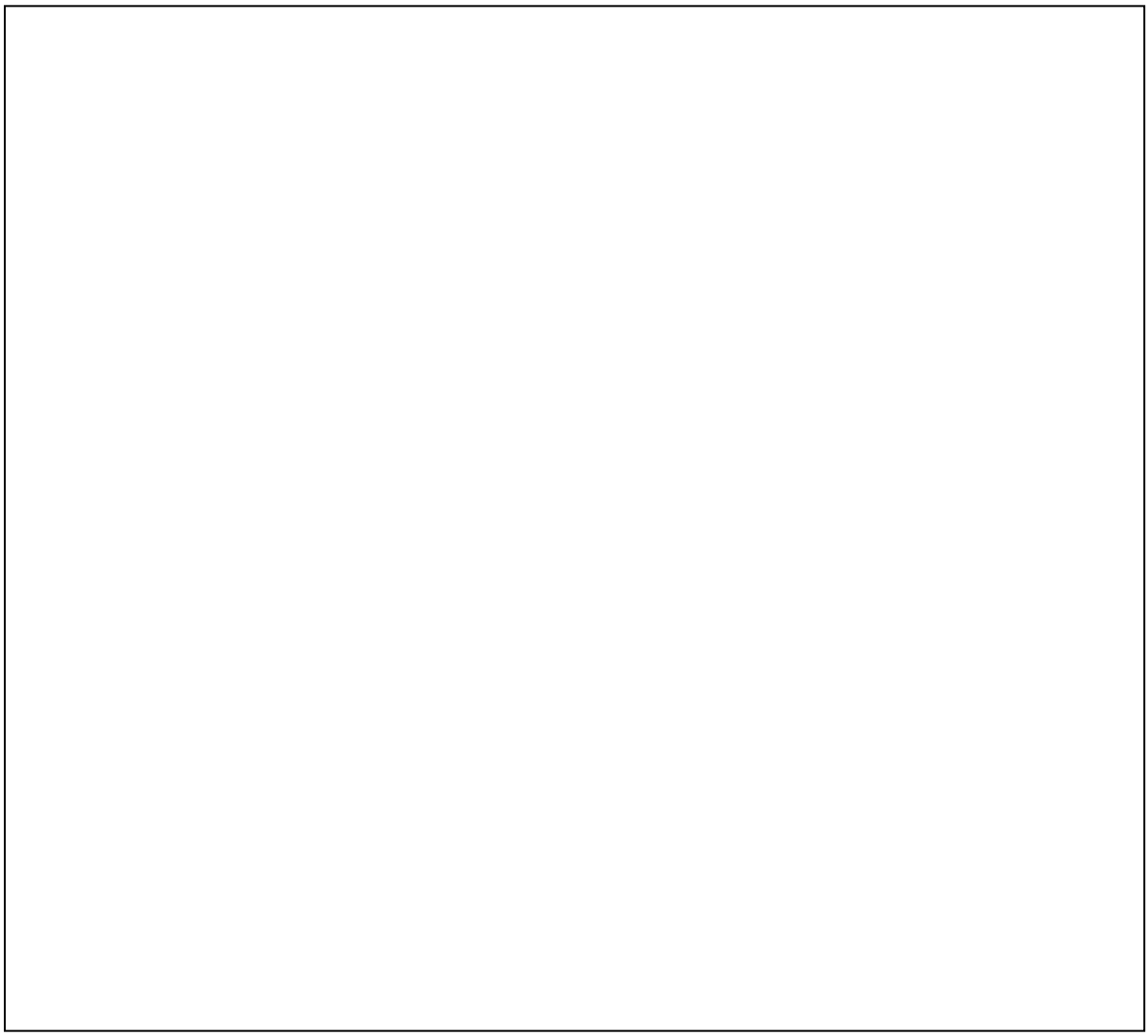
*h) Schlage eine Syntheseroute für Verbindung **J** vor. Als Edukte stehen dafür ausschließlich die Verbindungen **K**–**P** sowie die gezeigten Reagenzien zur Verfügung.*
Hinweise:
i.) Die Route verläuft über ein Epoxid als Intermediat.
ii.) Stereochemische Aspekte sollen in diesem Aufgabenteil vernachlässigt werden.

Edukte

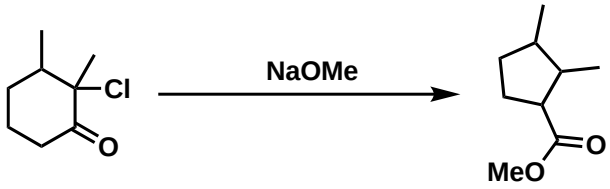


Reagenzien

NaI	Br_2	$NaNO_2$ / HCl
Br_2 / H_2O	KOH	HNO_3 / H_2SO_4
Me–MgBr	HCl	$LiAlH_4$
$NaHCO_3$	NaCl	$KMnO_4$

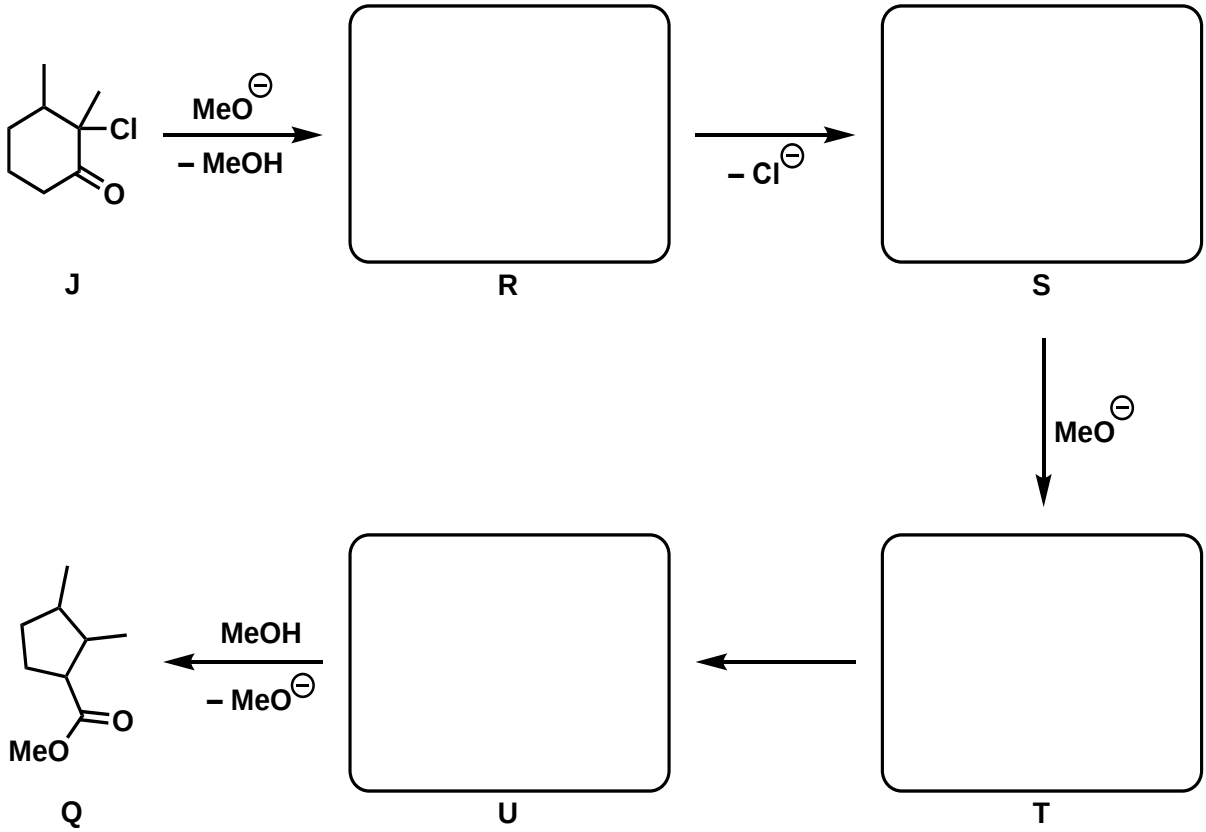


Verbindung **J** zeigt dabei bei der Umsetzung mit Natriummethanolat eine interessante Reaktion, bei der der Sechsring zu einem Fünfring kontrahiert wird. Der Mechanismus dieser Reaktion verläuft in fünf Schritten, wobei die Intermediate **R**–**U** durchlaufen werden.



J **Q**

i) *Gib die Strukturen der Intermediate **R**–**U** im folgenden Reaktionsschema an. Zeichne zudem für alle Schritte, in denen kein Protonentransfer stattfindet, die entsprechenden Elektronenverschiebepfeile ein.*



J **R** **S** **T** **U** **Q**

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung zur 1. Klausur der dritten Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Name, Vorname: _____

Schülercode: _____

Bundesland: _____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	240 min.
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte!
Atommassen	Benutze nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird gewertet!
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

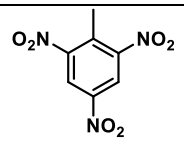
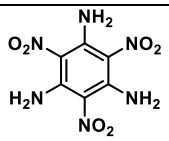
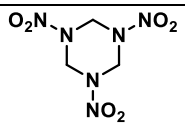
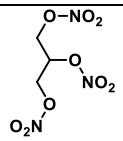
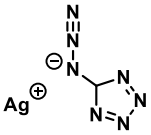
Aufgabe 3-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuze die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Elemente hat eine höhere erste Ionisierungsenergie als Arsen?

X	☐	X	☐	☐
N	Ga	Br	Bi	Na

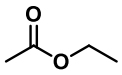
b) Welcher der folgenden Explosivstoffe hat den höchsten Massenanteil von Stickstoff?

☐	☐	☐	☐	X
				

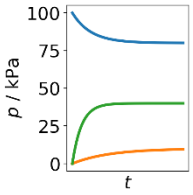
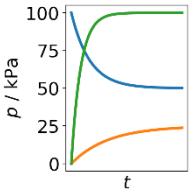
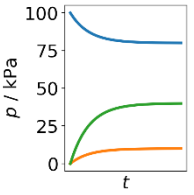
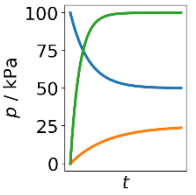
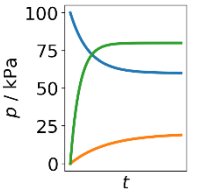
c) Welches dieser Salze reagiert basisch?

☐	☐	X	☐	X
AgCl	$FeSO_4$	$NaHCO_3$	NH_4NO_3	K_3PO_4

d) Welches dieser Lösungsmittel ist mit Wasser vollständig mischbar?

☐	☐	X	X	☐
	CH_2Cl_2		CH_3OH	

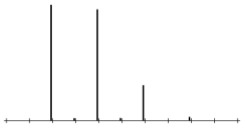
e) Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2\ N_2O_5 \rightleftharpoons O_2 + 4\ NO_2$ beträgt bei gegebenen Bedingungen 0,228. Welche Abbildung gibt den korrekten Verlauf der Partialdrücke bei der Gleichgewichtseinstellung bei konstantem Volumen, ausgehend von 1 bar N_2O_5, wieder?

☐	☐	☐	☐	X
				

f) Das Löslichkeitsprodukt von Calciumfluorid beträgt $3{,}9 \cdot 10^{-11}$. Wie groß ist die Löslichkeit des Salzes?

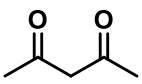
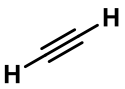
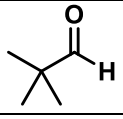
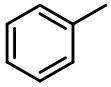
X	X	☐	☐	☐
16,7 mg L^{-1}	0,214 mmol L^{-1}	0,339 mmol L^{-1}	6,24 µmol L^{-1}	26,5 mg L^{-1}

g) Natürliches Chlor enthält die beiden Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl. Wie groß ist z in der Summenformel einer Verbindung $C_xH_yCl_z$, die das abgebildete Massenspektrum ergibt?



☐	☐	☐	X	☐
0	1	2	3	4

h) Welches Molekül hat eine C—H-Bindung, die acider als die in Aceton ist?

X	☐	X	☐	☐
				

i) Wie viele Konstitutionsisomere gibt es von Heptan?

☐	☐	☐	X	☐
6	7	8	9	10

j) Licht welcher Wellenlänge, Frequenz oder Energie ist rot?

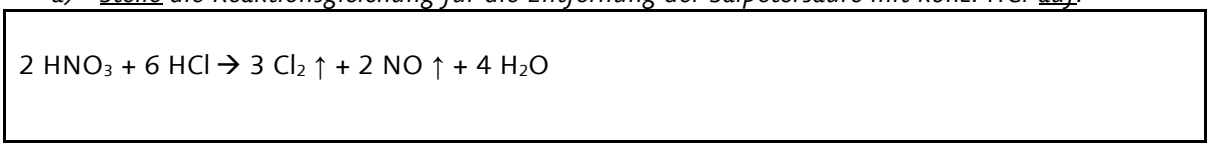
☐	X	☐	☐	X
532 nm	$4{,}32 \cdot 10^{14}$ Hz	$5{,}64 \cdot 10^{14}$ Hz	419 nm	$2{,}86 \cdot 10^{-19}$ J

Aufgabe 3-02 Ionenlotto – (Zweifelhafter) Spaß für Chemiestudierende 30 Punkte

Verschiedene Ionen in einer Probe nachzuweisen, ist mit klassischen Nachweisen oft nicht möglich, ohne die Ionen vorher zu trennen. Für die Trennung der Kationen kann der Trennungsgang verwendet werden, welcher an vielen deutschen Universitäten Teil der Grundausbildung ist. Die Grundidee des Trennungsgangs ist die Ausnutzung unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte, d. h. das stufenweise Abtrennen schwerlöslicher von leichtlöslichen Salzen.

Die Ursubstanz (= Probe) wird zunächst in Salzsäure mit etwas Salpetersäure gelöst und anschließend die Salpetersäure durch mehrfaches Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure (= Zugabe HCl und dann starkes Eindampfen) entfernt.

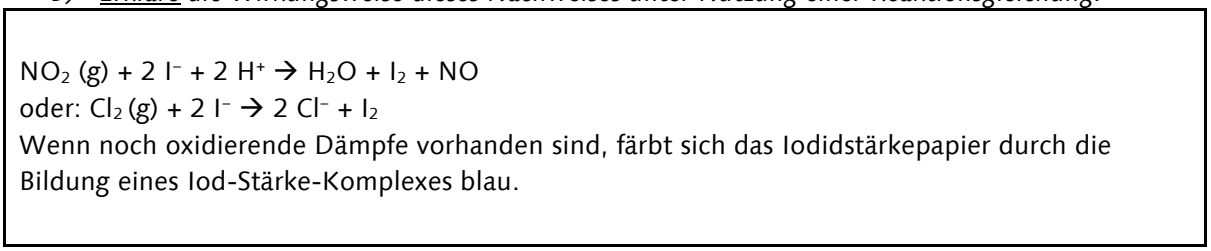
a) Stelle die Reaktionsgleichung für die Entfernung der Salpetersäure mit konz. HCl auf.



$2\ HNO_3 + 6\ HCl \rightarrow 3\ Cl_2 \uparrow + 2\ NO \uparrow + 4\ H_2O$

Die Salpetersäure ist vollständig entfernt, wenn sich angefeuchtetes Iodidstärkepapier im Dampf nicht mehr färbt.

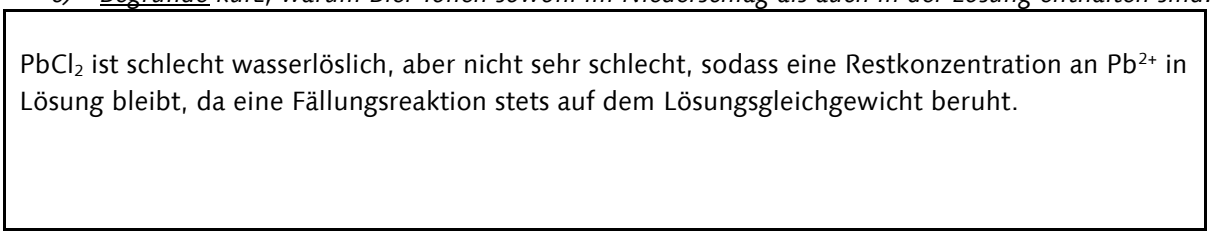
b) Erkläre die Wirkungsweise dieses Nachweises unter Nutzung einer Reaktionsgleichung.



$NO_2\ (g) + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow H_2O + I_2 + NO$
oder: $Cl_2\ (g) + 2\ I^- \rightarrow 2\ Cl^- + I_2$
Wenn noch oxidierende Dämpfe vorhanden sind, färbt sich das Iodidstärkepapier durch die Bildung eines Iod-Stärke-Komplexes blau.

Als erste Gruppe werden die Ionen mit schwerlöslichen Chloriden abgetrennt, dies sind AgCl und $PbCl_2$. Die verbleibende Lösung enthält die restlichen Kationen, jedoch weiterhin auch Pb(II)-Ionen.

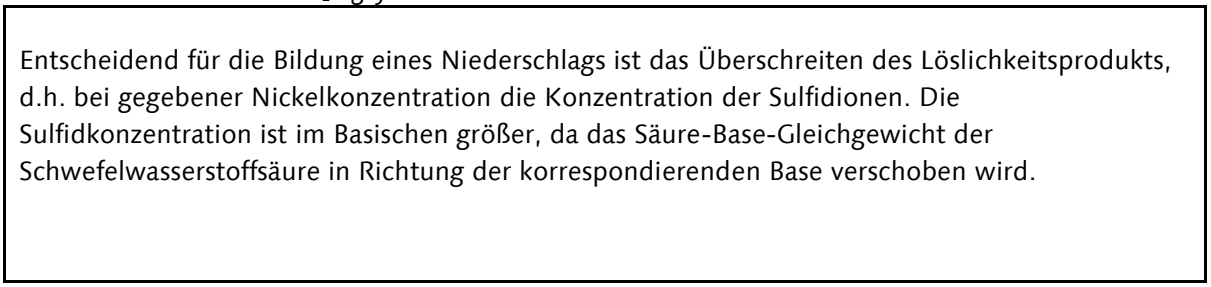
c) Begründe kurz, warum Blei-Ionen sowohl im Niederschlag als auch in der Lösung enthalten sind.



$PbCl_2$ ist schlecht wasserlöslich, aber nicht sehr schlecht, sodass eine Restkonzentration an Pb^{2+} in Lösung bleibt, da eine Fällungsreaktion stets auf dem Lösungsgleichgewicht beruht.

Wird in die Lösung bei saurem pH-Wert Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann fallen mehrere Sulfide aus, u.a. As_2S_3, Sb_2S_3 und SnS.

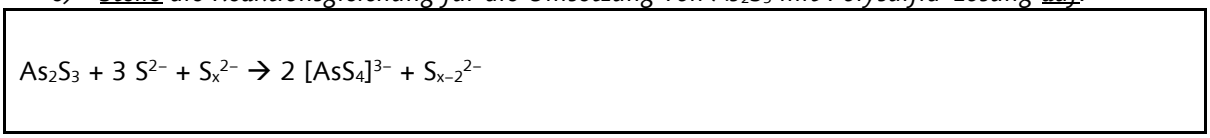
d) Begründe kurz, warum Ni^{2+} unter den gegebenen Bedingungen nicht als NiS ausfällt, während es im Basischen mit H_2S gefällt werden kann.



Entscheidend für die Bildung eines Niederschlags ist das Überschreiten des Löslichkeitsprodukts, d.h. bei gegebener Nickelkonzentration die Konzentration der Sulfidionen. Die Sulfidkonzentration ist im Basischen größer, da das Säure-Base-Gleichgewicht der Schwefelwasserstoffsäure in Richtung der korrespondierenden Base verschoben wird.

Die drei hier betrachteten Sulfide (As_2S_3, Sb_2S_3 und Sn_S) werden anschließend durch die Zugabe von Ammoniumpolysulfidlösung ($(NH_4)_2S_x$) als Sulfidkomplex gelöst und dabei oxidiert. Durch diesen Schritt können sie von anderen Sulfiden abgetrennt werden.

e) Stelle die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von As_2S_3 mit Polysulfid-Lösung auf.



$As_2S_3 + 3\ S^{2-} + S_x^{2-} \rightarrow 2\ [AsS_4]^{3-} + S_{x-2}^{2-}$

Wird die entstandene Lösung mit 7 M HCl angesäuert, fallen zunächst die Elemente wieder als Sulfide aus. Zwei der Sulfide lösen sich als Chloridokomplexe **A1+A2**, nur ein Sulfid bleibt als schwerlöslicher Niederschlag **B** zurück. **B** wird mit Zinkspänen und Schwefelsäure versetzt, dabei bildet sich Gas **C**. Dieses bildet beim Verbrennen nahe an kalten Oberflächen einen schwarzen Niederschlag **D**, welcher in ammoniakalischer Wasserstoffperoxidlösung löslich ist.

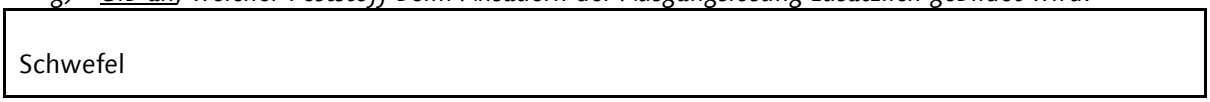
Wird in die Lösung **A1+A2** ein polierter Eisennagel gestellt, scheiden sich an diesem schwarze Flocken ab, der Niederschlag **E**. In der verbliebenen Lösung **F** kann das verbliebene Element durch Lumineszenz in der Brennerflamme nachgewiesen werden. Die Lösung **A1+A2** lumineszieren hingegen nicht in der Brennerflamme.

*f) Gib die Formeln für die Ionen oder Niederschläge **A1** bis **E** an.*

A1+A2	$[SbCl_6]^-$, $[SnCl_6]^{2-}$
B	As_2S_5
C	AsH_3
D	As
E	Sb

Niederschlag **B** enthält neben dem nachzuweisenden Bestandteil häufig noch einen anderen Bestandteil.

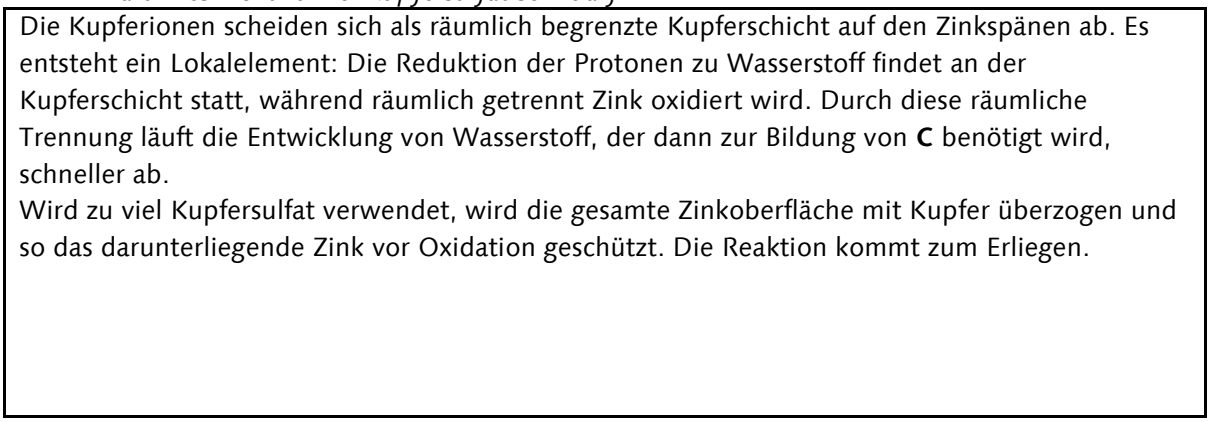
g) Gib an, welcher Feststoff beim Ansäuern der Ausgangslösung zusätzlich gebildet wird.



Schwefel

Bei der Reaktion von **B** zu **C** werden den Zinkspänen häufig wenige Körnchen Kupfersulfat zugesetzt. Es ist dabei wichtig, dass nicht zu viel Kupfersulfat zugesetzt wird.

h) Begründe kurz, wie die Zugabe von Kupfersulfat die Reaktion fördert. Begründe weiterhin, warum es nicht zu viel Kupfersulfat sein darf.



Die Kupferionen scheiden sich als räumlich begrenzte Kupferschicht auf den Zinkspänen ab. Es entsteht ein Lokalelement: Die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff findet an der Kupferschicht statt, während räumlich getrennt Zink oxidiert wird. Durch diese räumliche Trennung läuft die Entwicklung von Wasserstoff, der dann zur Bildung von **C** benötigt wird, schneller ab.
Wird zu viel Kupfersulfat verwendet, wird die gesamte Zinkoberfläche mit Kupfer überzogen und so das darunterliegende Zink vor Oxidation geschützt. Die Reaktion kommt zum Erliegen.

i) Kreuze alle richtigen Aussagen an.

☐	Nur Sn(IV)-Ionen lumineszieren in der Brennerflamme.
X	Nur Sn(II)-Ionen lumineszieren in der Brennerflamme.
☐	Alle Zinn-Spezies, unabhängig von deren Oxidationszahl, lumineszieren in der Brennerflamme.
☐	Lösung **A1+A2** enthält Sn(II)-Ionen.

Meist müssen im Rahmen des Praktikums auch die gängigen Gegenionen nachgewiesen werden, u.a. CH_3COO^-, BO_3^{3-}, CO_3^{2-} und S^{2-}. Dazu werden mit der Ursubstanz mehrere Proben durchgeführt:

i. Die Ursubstanz wird mit Methanol und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach einer Minute wird das Gemisch entzündet.
ii. Die Ursubstanz wird mit KHSO4 und einem Tropfen Wasser im Mörser verrieben.
iii. Die Ursubstanz wird in einem kleinen Gefäß mit Zinkpulver gemischt. An den Deckel wird von innen ein angefeuchtetes Stück Bleiacetatpapier geklebt. Es wird halbkonzentrierte Salzsäure zugegeben und das Gefäß verschlossen.
iv. Die Ursubstanz wird in einem kleinen Gefäß mit wenig CuSO4 gemischt. Auf den Deckel werden von außen und innen einige kleine Ba(OH)2-Tropfen gesetzt. Es wird verdünnte Salzsäure zugegeben und das Gefäß verschlossen.

j) Ordne die nachzuweisenden Anionen den beschriebenen Proben zu. Gib die Namen der Ionen an. Beschreibe kurz die Beobachtung(en) bei einem positiven Nachweis.

Probe	Formel des Ions	Name des Ions	Positiver Nachweis
i	BO_3^{3-}	Borat	Grüne Flammenfärbung
ii	CH_3COO^-	Acetat	Essiggeruch; Anmerkung: Wenn die Probe keine Ionen enthält, die Sulfid als schwerlöslichen NS binden, könnte zusätzlich S^{2-} gerochen werden
iii	S^{2-}	Sulfid	Silbrige bis schwarze Verfärbung des Bleiacetatpapiers
iv	CO_3^{2-}	Carbonat	Der innere Tropfen wird deutlich schneller trüb als der äußere Tropfen.

k) Begründe kurz, warum bei Nachweis III Zinkpulver zugegeben wird.

Für den Nachweis ist es notwendig, dass das Sulfid als H_2S freigesetzt werden kann / frei in Lösung vorliegt. Dies ist nur aus löslichen Sulfiden wie ZnS möglich. Sulfide edlerer Metalle, die oft schwerlöslich sind, werden durch die Zugabe von Zinkpulver zum ZnS umgewandelt.
Analoge Erklärungen ohne Nennung von Sulfid sind ebenfalls richtig.

Aufgabe 3-03 Gib mir Stoff, sonst werd' ich sauer! 27 Punkte

Der Sauerstoffbedarf ist ein wichtiger Parameter in der Abwasseranalyse und -aufbereitung. Dabei wird zwischen dem theoretischen, dem chemischen und dem biochemischen Sauerstoffbedarf unterschieden.

Theoretischer Sauerstoffbedarf (TSB)

Der TSB beschreibt die theoretisch berechnete Menge an Sauerstoff, die zur vollständigen Oxidation einer Substanz zu den finalen Oxidationsprodukten benötigt wird.

Die Oxidation von Glycin ($CH_2(NH_2)COOH$) verläuft in drei Schritten:

iv. Oxidation von Kohlenstoff und Stickstoff zu Kohlenstoffdioxid und Ammoniak
v. Oxidation von Ammoniak zu Nitrit
vi. Oxidation von Nitrit zu Nitrat

Der TSB entspricht der Summe des für alle drei Schritte benötigten Sauerstoffs.

a) Gib die Reaktionsgleichungen für die drei Schritte der Oxidation von Glycin an.

1. $CH_2(NH_2)COOH + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow NH_3 + 2\ CO_2 + H_2O$

2. $NH_3 + 1{,}5\ O_2 \longrightarrow HNO_2 + H_2O$

3. $HNO_2 + 0{,}5\ O_2 \longrightarrow HNO_3$

b) Berechne den TSB für Glycin [in g Sauerstoff/g Glycin]. Wenn du Teilaufgabe a) nicht gelöst hast, nimm einen Verbrauch von 5 mol O_2 pro mol Glycin an.

Aus a) folgt, dass pro Mol Glycin 3,5 Mol O_2 benötigt werden.

$$\mathrm{TSB} = \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{n_{Glycin} \cdot M_{Glycin}} = \frac{3{,}5\ \mathrm{mol} \cdot 32\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{1\ \mathrm{mol} \cdot 75{,}07\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 1{,}49\ \mathrm{g \cdot g^{-1}}$$

Alternativlösung, wenn a) nicht gelöst

$$\mathrm{TSB} = \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{n_{Glycin} \cdot M_{Glycin}} = \frac{5\ \mathrm{mol} \cdot 32\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{1\ \mathrm{mol} \cdot 75{,}07\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 2{,}13\ \mathrm{g \cdot g^{-1}}$$

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB ist ein Maß für die Menge aller oxidierbaren Bestandteile in einer Wasserprobe, wobei in Trink- und Abwasser vornehmlich organische Verunreinigungen für den CSB verantwortlich sind. Der CSB ist die Sauerstoffmenge, die benötigt würde, wenn all diese Spezies mit Sauerstoff oxidiert würden. Der CSB kann durch Ansäuern der Probe und anschließende Reaktion mit Kaliumdichromat bestimmt werden. Dabei ergibt sich folgende Stöchiometrie:

$$\mathrm{C_nH_aO_bN_c} + d\ \mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + (8d + c)\ \mathrm{H^+} \rightarrow n\ \mathrm{CO_2} + \left(\frac{a + 8d - 3c}{2}\right)\mathrm{H_2O} + c\ \mathrm{NH_4^+} + 2d\ \mathrm{Cr^{3+}}$$

$$mit\ d = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2}$$

c) Berechne das Volumen einer 0,25 M Kaliumdichromat-Lösung sowie das Volumen an konzentrierter Schwefelsäure (w = 98,3 %, ρ = 1,84 g/mL), das bei der Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs von 1,000 g Glycin verbraucht wird.

Glycin: $C_2H_5O_2N$: n=2, a=5, b=2, c=1

$$d = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} = \frac{2}{3} \cdot 2 + \frac{5}{6} - \frac{2}{3} - \frac{1}{2} = 1$$

also 1 mol Kaliumdichromat pro Mol Glycin

$$n_{Glycin} = \frac{m_{\text{Glycin}}}{M_{\text{Glycin}}} = \frac{1{,}000\ \text{g}}{75{,}07\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0{,}0133\ \text{mol}$$

$$V_{K_2Cr_2O_7} = \frac{n_{Glycin}}{c_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{0{,}0133\ \text{mol}}{0{,}25\ \text{mol} \cdot\ \text{L}^{-1}} = 0{,}0532\ \text{L}$$

$$N_{\text{eq}(H^+)} = 8d + c = 8 \cdot 1 + 1 = 9$$

$$N_{\text{eq}(H_2SO_4)} = 0{,}5 \cdot N_{\text{eq}(H^+)} = 4{,}5$$

$$n_{H_2SO_4} = 4{,}5 \cdot n_{\text{Glycin}} = 4{,}5 \cdot 0{,}0133\ \text{mol} = 0{,}0599\ \text{mol}$$

$$m_{H_2SO_4} = n_{H_2SO_4} \cdot M_{H_2SO_4} = 0{,}0599\ \text{mol} \cdot 98{,}08\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5{,}87\ \text{g}$$

$$m_{\text{konz. } H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{w_{\text{konz. } H_2SO_4}} = \frac{5{,}87\ \text{g}}{0{,}983} = 5{,}97\ \text{g}\ ;\ V_{\text{konz. } H_2SO_4} = \frac{m_{\text{konz. } H_2SO_4}}{\rho_{\text{konz. } H_2SO_4}} = \frac{5{,}97\ \text{g}}{1{,}84\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 3{,}25\ \text{mL}$$

Oxidierbare anorganische Bestandteile der Wasserprobe wie z. B. Chloridionen können die Bestimmung des CSB organischer Substanzen stören, da diese ebenfalls mit Kaliumdichromat reagieren. Durch Zusatz von Quecksilber(II)-sulfat ($HgSO_4$) können Chloridionen aus der Probe entfernt werden.

d) Gib die Reaktionsgleichung der Reaktion von Chloridionen mit Kaliumdichromat im sauren Milieu an.

$6\ Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \rightarrow 3\ Cl_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

e) Gib die Reaktionsgleichung der Reaktion von Chloridionen mit Quecksilber(II)-sulfat an.

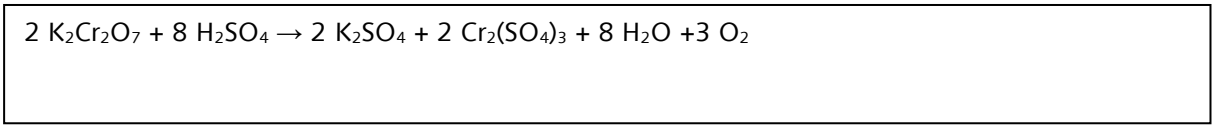
$2\ Cl^- + HgSO_4 \rightarrow HgCl_2 \downarrow + SO_4^{2-}$

Bei der Verwendung einer mit Schwefelsäure versetzten Kaliumdichromat-Lösung ist auf die richtige Einstellung der Temperatur sowie der Konzentrationen der Lösungen zu achten. In einer konzentrierten Kaliumdichromat-Lösung wird bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure temperaturabhängig folgendes beobachtet: Bei zu geringer Temperatur bilden sich rote Kristalle, bei zu hoher Temperatur bildet sich ein violetter Feststoff und eine Gasentwicklung findet statt.

f) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion einer Kaliumdichromat-Lösung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure an.

$K_2Cr_2O_7 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ CrO_3 + 2\ KHSO_4 + H_2O$

g) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion einer Kaliumdichromat-Lösung mit heißer konzentrierter Schwefelsäure an.



Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Der BSB ist die Menge an Sauerstoff, die beim biotischen Abbau von organischen Substanzen in einer Wasserprobe benötigt wird. Eine Möglichkeit, den BSB zu bestimmen, ist die Wasserprobe bei definierten Bedingungen für eine bestimmte Zeit aufzubewahren und den Verbrauch an gelöstem Sauerstoff zu messen. Dazu wird z. B. die Konzentration des gelösten Sauerstoffs vor und nach der Lagerung der Probe mit der 1888 von Lajos Winkler entwickelten Winkler-Titration bestimmt. Die Reaktionen der mehrstufigen Titration sind im Folgenden zusammengefasst, allerdings wurden bei der Notation die stöchiometrischen Faktoren ausgelassen.

Die Zugabe von Amidosulfonsäure (NH_2SO_3H) zur Probe verhindert eine Störung der Analyse durch eventuell vorhandenes Nitrit, da dieses eine unerwünschte Reaktion mit Iodid eingeht.

h) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Nitrit mit Amidosulfonsäure an.

i) Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Nitrit mit Iodid im sauren Milieu an.

300 mL einer Wasserprobe werden in ein Winkler-Probengefäß überführt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien wird die Probe für die anschließende Titration mit einer Thiosulfat-Maßlösung vorbereitet (Lösung A). Bei einer Titration von 200 mL von Lösung A wurden 10,0 mL einer Thiosulfat-Maßlösung (c = 15 mM) verbraucht.

Während der Winkler-Titration laufen folgende chemische Reaktionen ab:

4. $4\ Mn^{2+} + O_2 + 8\ OH^- + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Mn(OH)_3$
5. $2\ Mn(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 + 3\ I^- \rightarrow 2\ Mn^{2+} + I_3^- + 3\ SO_4^{2-} + 6\ H_2O$
6. $2\ S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3\ I^-$

j) Eine gesättigte Sauerstofflösung enthält bei gleicher Temperatur wie die Probenlösung 9,1 mg O_2/L. Berechne die prozentuale Sauerstoffsättigung der Wasserprobe in mg O_2/L.

$$n_{I_3^-} = 0{,}5 \cdot n_{Thiosulfat} = 0{,}5 \cdot c_{Thiosulfat} \cdot V_{Thiosulfat} = 0{,}5 \cdot 0{,}015\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0{,}010\ \text{L} = 7{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$n_{Mn(OH)_3} = 2 \cdot n_{I_3^-}\ und\ n_{O_2} = 0{,}25 \cdot n_{Mn(OH)_3}$$

$$\rightarrow n_{O_2} = 0{,}5 \cdot n_{I_3^-} = 0{,}5 \cdot 7{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} = 3{,}75 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$c_{O_2} = \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2}}{V_{Lösung}} = \frac{3{,}75 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} * 3{,}2 * 10^4\ \text{mg} * \text{mol}^{-1}}{0{,}2\ \text{L}} = 6\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

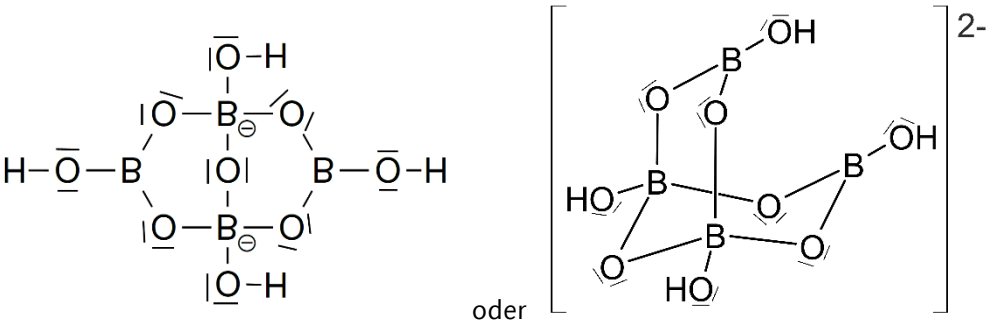
$$w_{\%} = \frac{6\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}{9{,}1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}} * 100\% = 65{,}9\%$$

Aufgabe 3-04 Bor, ey! 20 Punkte

Die Boraxperle dient als Vorprobe auf das Vorhandensein mancher Kationen in einer Mischung unbekannter Salze. In Abhängigkeit des Salzes erscheint die Boraxperle z. T. in einer charakteristischen Farbe.

Um eine Boraxperle zu erzeugen, wird zunächst Borax ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$) mit einem Magnesiastäbchen aufgenommen und in der Bunsenbrennerflamme geschmolzen. Formal wird bei diesem Ausglühen jegliches Wasser entfernt. Zur Analyse wird dann eine geringe Menge der unbekannten Substanz mit der heißen Boraxperle aufgenommen und erneut in die Brennerflamme gehalten.

a) *Zeichne die Lewis-Strukturformel des Tetraborat-Anions $B_4O_5(OH)_4^{2-}$.*



b) *Formuliere die Reaktion für das Ausglühen von Borax.*

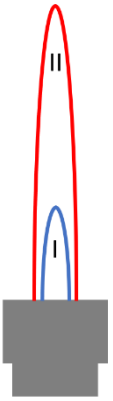
$$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8\,H_2O \xrightarrow{\Delta} Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$$

c) *Formuliere die allgemeine Reaktion für die Bildung eines Metallborats ausgehend vom Sulfat (MSO_4) in der heißen Boraxperle.*

$$Na_2B_4O_7 + MSO_4 \xrightarrow{\Delta} 2\,NaBO_2 + M(BO_2)_2 + SO_3\uparrow$$

Die Farbe der Boraxperle hängt nicht nur vom Kation, sondern auch davon ab, in welchem Bereich der Flamme sie erzeugt wurde, wie untenstehende Tabelle verdeutlicht.

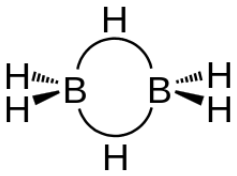
Element	Bereich I	Bereich II
Mn	farblos	violett
Fe	schwach grün	farblos bis gelb-rot
Co	blau	blau
Cu	rotbraun	blau-grün



d) Erkläre, warum in den beiden Bereichen der Flamme unterschiedlich gefärbte Boraxperlen entstehen. Erläutere dabei anhand mindestens eines Metalls in der obenstehenden Tabelle (außer Co), welche chemischen Spezies die Färbungen verursachen.

Man unterscheidet zwischen Reduktionsflamme und Oxidationsflamme. Im oberen Bereich (II) sind die Bedingungen oxidativ, im unteren (I) reduktiv. In der Folge bilden sich unterschiedliche Oxidationsstufen der Kationen (z. B. Mn^{2+}/Mn^{7+}, Fe^{2+}/Fe^{3+} und Cu^{+}/Cu^{2+}), die die Farben entsprechend der Tabelle aufweisen.

Borane (Borwasserstoffverbindungen) sind durch ihre charakteristischen Bindungen von besonderer Bedeutung in der anorganischen Chemie. Die B-H-B-Bindung wird als Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung beschrieben.



Diboran kann durch Hydrierung von Bortrifluorid mit Lithiumhydrid gewonnen werden.

e) Gib die Reaktionsgleichung für die Gewinnung von Diboran aus den oben genannten Stoffen an.

$$2\ BF_3 + 6\ LiH \longrightarrow B_2H_6 + 6\ LiF$$

Monoboran (BH_3) dimerisiert bei Standardbedingungen zu Diboran. Das Gleichgewicht liegt dabei deutlich auf der Seite des Diborans.

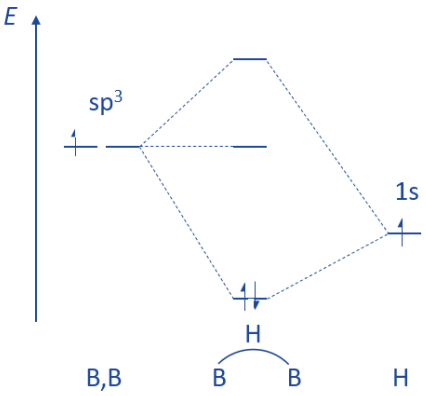
f) Erkläre die Tendenz des Monoborans zur Dimerisierung, indem du

i. die vorliegenden Bindungsverhältnisse mit den Bindungsverhältnissen von $AlCl_3$ in flüssiger Phase vergleichst und

ii. das untenstehende Orbitalschema der B-H-B-Bindung vervollständigst. Zeichne dazu die Energieniveaus der entstehenden Molekülorbitale ein und ergänze die Elektronen durch Pfeile.

i) Monoboran ist hypovalent, d. h. Bor besitzt in der Verbindung nur sechs Valenzelektronen. Durch Dimerisierung liegt formal ein Oktett vor. Ähnlich verhält es sich mit $AlCl_3$, welches in flüssiger Phase als Al_2Cl_6-Dimer vorliegt, (0,5P) jedoch keine Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung ausbildet

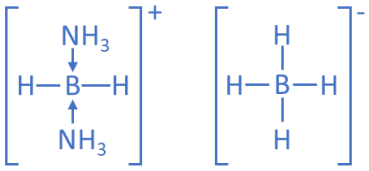
ii) Aus dem Orbitalschema geht hervor, dass nur bindende Atomorbitale belegt und die Bindung damit stabilisiert ist.

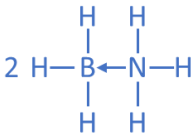


Diboran kann auf verschiedene Arten mit Ammoniak reagieren. In beiden Fällen entstehen Addukte mit der gleichen Verhältnisformel. Wird es bei Trockeneis-Kühlung mit flüssigem Ammoniak versetzt, entsteht Verbindung **1**. Wird jedoch Diboran vorher in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, entsteht Verbindung **2**.

*g) Gib die Lewis-Formeln der möglichen Produkte einer Reaktion von Diboran mit Ammoniak an. (Es ist keine Zuordnung der Produkte zu **1** bzw. **2** nötig!) Gib zudem an, um was für einen Reaktionstyp es sich handelt und welche Rolle Diboran einnimmt.*

Verbindung 1:





Verbindung 2:

Beides sind Säure-Base-Reaktionen nach Lewis.

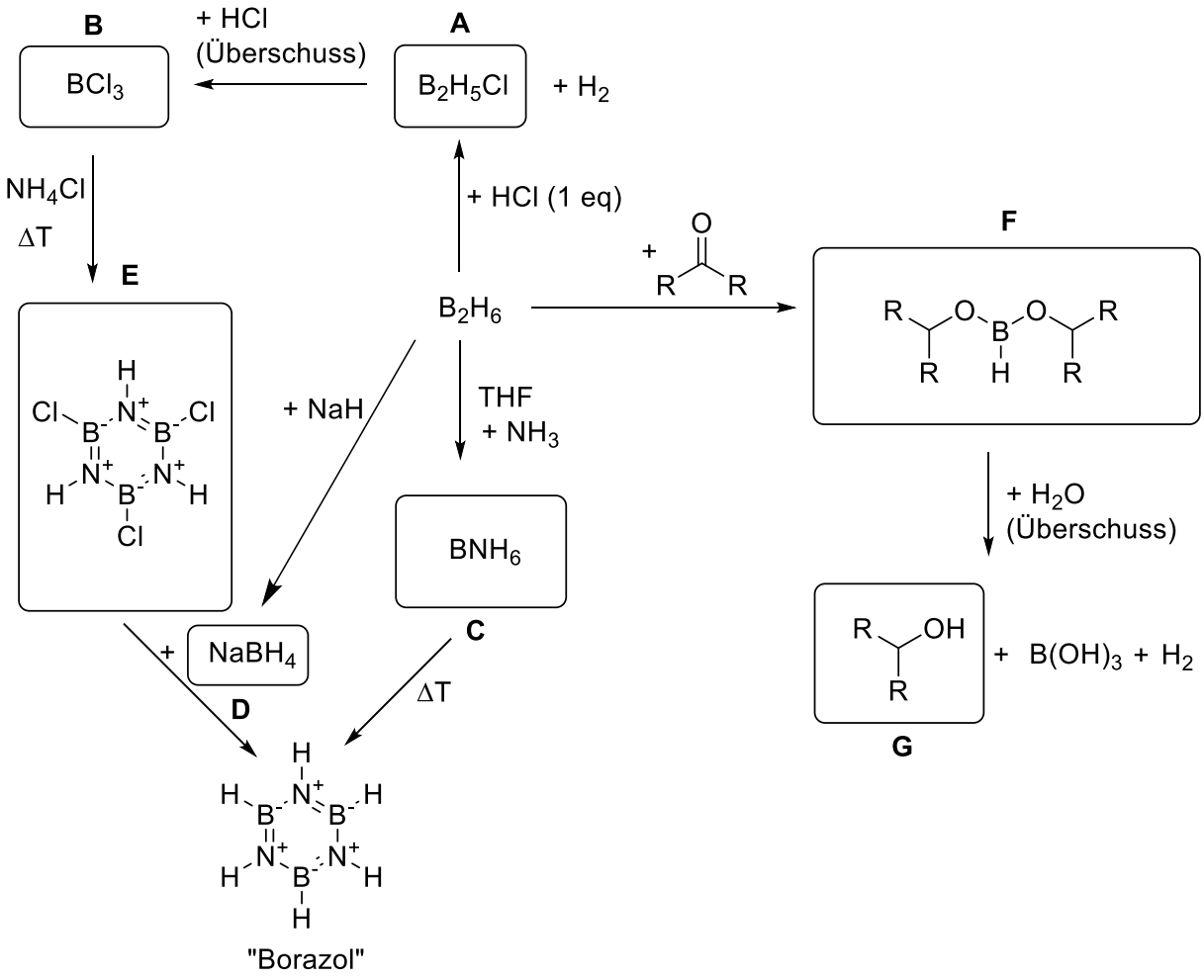
Diboran reagiert als Lewissäure.

Aufgrund seiner charakteristischen Bindungen verhält sich Diboran in manchen Reaktionen ungewöhnlich. Im Folgenden ist ein Reaktionsschema gezeigt.

*h) Gib die Summenformeln der Verbindungen **A**-**D** an und zeichne die Strukturformeln der fehlenden Verbindungen **E**-**G**. Hinweise:*

*i. Bei den Verbindungen **A** und **G** sind zur Hilfe alle Produkte der Reaktion angegeben. Bei den übrigen Reaktionen ist das nicht immer der Fall.*

ii. Nicht in allen Fällen sind die stöchiometrischen Koeffizienten an den Pfeilen angegeben.



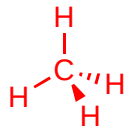
Aufgabe 3-05 Lass dich nicht in die Irre führen! 30,5 Punkte

[...] Oft hab' ich deine Bahnen schon betrachtet
Und um sie zu berechnen sann ich viel.
Bald sah ich leuchtend dich, bald tief umnachtet –
Woraus besteht dein Kern, was ist dein Ziel? [...]

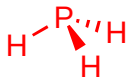
Herrmann von Lingg: „Stern und Irrlicht"

Dieses Gedicht handelt von einem Irrlicht, einer Leuchterscheinung, die von einigen Augenzeugen nachts in Form eines fahl-blauen Leuchtens in Sümpfen oder Mooren beobachtet wurde. Die Leuchterscheinung soll aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu flackernden Laternen Wanderer in die Irre führen, woher sie ihren Namen hat. Der chemische Hintergrund dieses Phänomens ist umstritten. Bereits im 16. Jahrhundert wurde jedoch die Hypothese formuliert, dass verschiedene Sumpfgase an dem Vorgang beteiligt sind, allem voran Methan (CH_4), Phosphan (PH_3) und Diphosphan (P_2H_6).

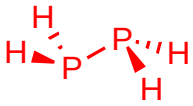
a) *Zeichne die Keilstrichformeln von Methan, Phosphan und Diphosphan und erkläre, warum alle drei Verbindungen bei Normalbedingungen gasförmig sind.*



Methan



Phosphan



Diphosphan

Alle drei Moleküle sind unpolar (Methan: symmetrischer Aufbau, Phosphan und Diphosphan: sehr schwach polare P-H-Bindungen), daher wirken zwischen den Teilchen nur schwache London-Dispersionskräfte (bzw. Van-der-Waals-Kräfte). Aufgrund der geringen molaren Massen der Teilchen liegen diese daher bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen gasförmig vor.

Mischungen aus Phosphan und Diphosphan entzünden sich spontan bei Kontakt mit Luft und reagieren dabei zu Partikeln aus festem Phosphor(V)oxid (P_4O_{10}) sowie Wasserdampf.

b) *Welche Bezeichnung für das bei der Verbrennung von Phosphan bzw. Diphosphan entstehende Stoffgemisch trifft am ehesten zu? Kreuze die richtige(n) Antwort(en) an.*

☐	☐	X	☐	X
Gasgemisch	Nebel	Aerosol	Suspension	Rauch

c) *Formuliere Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Phosphan und Diphosphan mit Luftsauerstoff. Gib jeweils alle Aggregatzustände an.*

$$4\ PH_3(g) + 8\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(g)$$

$$2\ P_2H_4(g) + 7\ O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s) + 4\ H_2O(g)$$

d) Berechne für die Verbrennung von Phosphan die molare Enthalpie- und Entropieänderung und zeige, dass die Reaktion bei 298 K thermodynamisch spontan ablaufen kann. Alle benötigten thermodynamischen Daten findest du am Ende der Aufgabe.

$$\Delta H° = \Delta_f H°(P_4O_{10}) + 6\Delta_f H°(H_2O) - 4\Delta_f H°(PH_3) - 8\Delta_f H°(O_2)$$
$$= -2984{,}0\,\frac{kJ}{mol} + 6 \cdot \left(-241{,}8\,\frac{kJ}{mol}\right) - 4 \cdot 5{,}4\,\frac{kJ}{mol} - 8 \cdot 0 = -4456{,}4\,\frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S° = S°(P_4O_{10}) + 6S°(H_2O) - 4S°(PH_3) - 8S°(O_2)$$
$$= 228{,}9\,\frac{J}{mol \cdot K} + 6 \cdot 188{,}8\,\frac{J}{mol \cdot K} - 4 \cdot 210{,}2\,\frac{J}{mol \cdot K} - 8 \cdot 205{,}2\,\frac{J}{mol \cdot K}$$
$$= -1120{,}7\,\frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -4456{,}4\,\frac{kJ}{mol} - 298\,K \cdot \left(-1120{,}7\,\frac{J}{mol \cdot K}\right) = -4122{,}4\,\frac{kJ}{mol} < 0$$

Da der Wert der freien Enthalpie negativ ist, kann die Reaktion thermodynamisch spontan ablaufen.

Wie genau die Oxidation von Phosphan mit der Entstehung von Irrlichtern zusammenhängt, ist nicht endgültig geklärt. Die dabei freigesetzte Wärme könnte zum Beispiel ausreichend sein, um das Methangas, dessen Zündtemperatur bei 580 °C liegt, zu entzünden. Betrachte folgend ein Sumpfgas, das ein Gasgemisch aus Luft (zusammengesetzt aus 80 Vol.% Stickstoff und 20 Vol.% Sauerstoff) sowie wenig Phosphan und Methan darstellt. Der Druck betrage 1013 hPa und die Umgebungstemperatur 298 K. Vernachlässige für die folgenden Teilaufgaben den Einfluss von Methan, Phosphan und den Reaktionsprodukten der Oxidation von Phosphan auf die Wärmekapazität des Sumpfgases.

e) Berechne die spezifische Wärmekapazität des betrachteten Sumpfgases. Begründe, ob du für den vorliegenden Anwendungsfall mit den C_p- oder C_V-Werten rechnen musst.

Da der Umgebungsdruck konstant ist und sich das Sumpfgas frei ausdehnen kann, muss mit C_p-Werten gerechnet werden.

$$C_p(Sumpfgas) = 0{,}8 \cdot C_p(N_2) + 0{,}2 \cdot C_p(O_2) = 0{,}8 \cdot 29{,}1\,\frac{J}{mol \cdot K} + 0{,}2 \cdot 29{,}4\,\frac{J}{mol \cdot K} \approx 29{,}2\,\frac{J}{mol \cdot K}$$

Wird fälschlicherweise mit C_V-Werten gerechnet, beträgt das Ergebnis $C_V(Sumpfgas) \approx 20{,}8\,\frac{J}{mol \cdot K}$.

f) Berechne, wie groß der Volumenanteil von Phosphan in dem betrachteten Sumpfgas mindestens sein müsste, damit durch die Verbrennung des gesamten Phosphans die Zündtemperatur von Methan erreicht wird. Beurteile basierend darauf, wie wahrscheinlich diese Theorie für die Entstehung von Irrlichtern ist.
Wenn du d) nicht gelöst hast, verwende ΔH = –1100,0 kJ mol^{-1} für die Enthalpieänderung bei der Verbrennung von 1 mol Phosphan. Wenn du e) nicht gelöst hast, verwende C = 30,0 J mol^{-1} K^{-1} für die Wärmekapazität des Sumpfgases.

Bei der Erwärmung von 1 mol des betrachteten Sumpfgases auf 580 °C beträgt die Enthalpieänderung

$$\Delta H_{Erwärmung} = 1\ \text{mol} \cdot C_p(Sumpfgas) \cdot (T_1 - T_0) = 1\ \text{mol} \cdot 29{,}2\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (853\ \text{K} - 298\ \text{K}) = 16206\ \text{J}.$$

Mit den Alternativwerten gilt $\Delta H_{Erwärmung} = 16650\ \text{J}$.

Diese Wärme wird bei der Verbrennung von

$$n(\text{PH}_3) = 4 \cdot \frac{\Delta H_{Erwärmung}}{|\Delta H°_{Reaktion}|} = 4 \cdot \frac{16206\ \text{J}}{4456{,}4\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \approx 14{,}5\ \text{mmol}$$

freigesetzt. Mit den Alternativwerten gilt $n(\text{PH}_3) \approx 15{,}1\ \text{mmol}$

Damit gilt für den Volumenanteil von Phosphan: $\frac{14{,}5\ \text{mmol}}{1\ \text{mol}} \approx 1{,}5\ \%$. Mit den Alternativwerten ergibt sich derselbe gerundete Wert.

Dieser Wert ist vergleichsweise groß und unwahrscheinlich zu erreichen, weshalb diese Theorie nicht besonders plausibel für die Entstehung von Irrlichtern ist.

Das gebildete Phosphor(V)oxid reagiert mit dem Wasserdampf aus der Luft und bildet Tröpfchen aus flüssiger Phosphorsäure, die von einigen Augenzeugen als eine Art „viskose Feuchtigkeit“ beschrieben wurde.

g) Stelle eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die beschriebene Bildung von Phosphorsäure auf. Gib alle Aggregatszustände an.

$$P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(g) \rightarrow 4\ H_3PO_4(l)$$

h) Begründe jeweils anhand des Prinzips von Le Chatelier, ob die folgenden Veränderungen die in Teilaufgabe g) betrachtete Reaktion begünstigen, nicht beeinflussen oder erschweren:
i. Temperaturerhöhung
ii. Druckerhöhung
iii. Erhöhung der absoluten Luftfeuchte

Temperaturerhöhung: Da die Reaktion exotherm ist, erschwert eine Temperaturerhöhung die Reaktion.
Druckerhöhung: Begünstigt die Reaktion, da auf der Eduktseite mehr gasförmige Teilchen vorliegen als auf der Produktseite.
Erhöhung der absoluten Luftfeuchte: Da $H_2O(g)$ ein Edukt ist und mit der Erhöhung der absoluten Luftfeuchte dessen Partialdruck steigt, wird die Reaktion begünstigt.

Woher das im Sumpfgas enthaltene Phosphan stammt, warf ebenfalls lange Rätsel auf. Der wahrscheinlichste Ursprung ist die Reduktion von Phosphat im Rahmen der biotischen Zersetzung organischer Substanz. So könnten zum Beispiel bestimmte Bakterien unter dem Einsatz biologischer Reduktionsmittel wie Lactat Phosphan erzeugen:

$$2\ CH_3CHOHCOO^- + H_2PO_4^- \rightarrow 2\ CH_3COO^- + 2\ HCO_3^- + PH_3 + H^+ \qquad (1)$$

Eine analoge Reaktion läuft in Bakterien, die Sulfatatmung betreiben, mit Sulfat ab (Reaktion (2)). Bei 298 K, pH = 7, den Partialdrücken $p(H_2) = 10^{-3}$ bar sowie $p(PH_3) = 10^{-9}$ bar und Konzentrationen von 0,01 mol L^{-1} für alle übrigen Spezies konnten für die Sulfatatmung und drei weitere Reaktionen folgende Änderungen der Gibbs-Energie ermittelt werden:

$2\ CH_3CHOHCOO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ CH_3COO^- + 2\ HCO_3^- + HS^- + H^+$	(2)	$\Delta G_2 = -160$ kJ mol^{-1}
$4\ H_2 + H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow PH_3 + 4\ H_2O$	(3)	$\Delta G_3 = +244$ kJ mol^{-1}
$H_2 + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_3^{2-} + H_2O + H^+$	(4)	$\Delta G_4 = +46$ kJ mol^{-1}
$4\ HPO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 5\ H^+ \rightarrow 4\ H_2PO_4^- + HS^-$	(5)	$\Delta G_5 = -337$ kJ mol^{-1}

i) Berechne die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_1, die unter den oben genannten Bedingungen mit Reaktion (1) verbunden ist. Beurteile, ob die bakterielle Reduktion von Phosphat durch Lactat demzufolge thermodynamisch günstig ist.

Reaktion (1) lässt sich wie folgt aus den anderen Reaktionen zusammensetzen:

(2)	$2\ CH_3CHOHCOO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ CH_3COO^- + 2\ HCO_3^- + HS^- + H^+$
+ (3)	$4\ H_2 + H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow PH_3 + 4\ H_2O$
– 4x(4)	$4\ HPO_3^{2-} + 4\ H_2O + 4\ H^+ \rightarrow 4\ H_2 + 4\ H_2PO_4^-$
– (5)	$4\ H_2PO_4^- + HS^- \rightarrow 4\ HPO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 5\ H^+$
=	**$2\ CH_3CHOHCOO^-$** + ~~SO_4^{2-}~~ + ~~$4\ H_2$~~ + ~~H^+~~ **+ $H_2PO_4^-$** + ~~$4\ HPO_3^{2-}$~~ + ~~$4\ H_2O$~~ + ~~$4\ H^+$~~ + ~~$4\ H_2PO_4^-$~~ + ~~HS^-~~ → **$2\ CH_3COO^-$ + $2\ HCO_3^-$** + ~~HS^-~~ **+ H^+ + PH_3** + ~~$4\ H_2O$~~ + ~~$4\ H_2$~~ + ~~$4\ H_2PO_4^-$~~ + ~~$4\ HPO_3^{2-}$~~ + ~~SO_4^{2-}~~ + ~~$5\ H^+$~~

(Die genaue Aufschlüsselung ist nicht verlangt.)
Demzufolge kann ΔG_1 wie folgt berechnet werden:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 - 4 \cdot \Delta G_4 - \Delta G_5 = -160\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 244\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4 \cdot 46\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-337\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = 237\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Da der Wert positiv ist, ist die Reaktion thermodynamisch nicht günstig.

Andererseits könnte das Phosphan auch von der Disproportionierung von Phosphonsäure stammen. Bei pH = 7 liegt diese hauptsächlich in Form von Hydrogenphosphit (HPO_3^{2-}) vor; als Nebenprodukt entsteht dann Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$).

j) Formuliere eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Disproportionierung von Hydrogenphosphit bei pH = 7.

$$4\ HPO_3^{2-} + 5\ H^+ \rightarrow 3\ H_2PO_4^- + PH_3$$

Oder: $4\ HPO_3^{2-} + 5\ H_2O \rightarrow 3\ H_2PO_4^- + PH_3 + 5\ OH^-$

Allerdings ist unter den oben genannten Bedingungen die Bildung von Hydrogenphosphit, zum Beispiel aus Dihydrogenphosphat und Wasserstoff (Reaktion (4)), thermodynamisch ungünstig (ΔG_4 = + 46 kJ mol^{-1}). Die Reaktion kann nur spontan ablaufen, wenn das Konzentrationsverhältnis von Hydrogenphosphit zu Dihydrogenphosphat sehr klein ist.

k) *Berechne, wie groß das Konzentrationsverhältnis von Hydrogenphosphit zu Dihydrogenphosphat höchstens sein darf, sodass Reaktion (4) thermodynamisch spontan ablaufen kann. Gehe davon aus, dass alle anderen Bedingungen unverändert bleiben.*

$$\Delta G' = \Delta G_4 + R \cdot T \cdot \ln(Q) = \Delta G_4 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}] \cdot [H_2PO_4^-]_0}{[H_2PO_4^-] \cdot [HPO_3^{2-}]_0}\right) = \Delta G_4 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right)$$

$$= 0$$

$$\Rightarrow \frac{[HPO_3^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_4}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{46000\,\frac{J}{mol}}{8{,}314\,\frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298\,K}\right) \approx 8{,}6 \cdot 10^{-9}$$

Anmerkung (nicht bewertet): Im Reaktionsquotienten müssen H_2 und H^+ nicht berücksichtigt werden, da $p(H_2)$ und $[H^+]$ unverändert bleiben und bereits durch den ΔG-Wert berücksichtigt werden. Allerdings können diese auch explizit berücksichtigt werden, indem man zuerst $\Delta G°$ der Reaktion berechnet und dann mit diesem Wert unter Berücksichtigung von H_2 und H^+ weiterrechnet. Dies führt zum selben Ergebnis:

$$\Delta G° = \Delta G_4 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}]_0 \cdot [H^+] \cdot p^0}{[H_2PO_4^-]_0 \cdot p(H_2) \cdot c^0}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta G' = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln(Q)$$

$$= \Delta G_4 - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}]_0 \cdot [H^+] \cdot p^0}{[H_2PO_4^-]_0 \cdot p(H_2) \cdot c^0}\right) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}] \cdot [H^+] \cdot p^0}{[H_2PO_4^-] \cdot p(H_2) \cdot c^0}\right)$$

$$= \Delta G_4 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}] \cdot [H_2PO_4^-]_0}{[H_2PO_4^-] \cdot [HPO_3^{2-}]_0}\right) = \Delta G_4 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{[HPO_3^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right) = 0$$

Thermodynamische Daten:

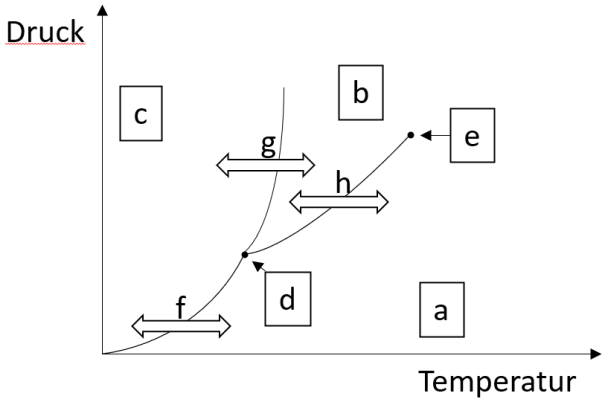
Spezies	$PH_3(g)$	$P_4O_{10}(s)$	$H_3PO_4(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
$\Delta_f H°$ / kJ mol^{-1}	5,4	– 2984,0	– 1271,7	– 241,8		
$S°$ / J mol^{-1} K^{-1}	210,2	228,9	150,8	188,8	205,2	191,6
C_p / J mol^{-1} K^{-1}	37,1				29,4	29,1
C_V / J mol^{-1} K^{-1}	28,8				21,0	20,8

Aufgabe 3-06 Spaß mit Phasendiagrammen 27 Punkte

Phasendiagramme dienen der Veranschaulichung von möglichen Zuständen eines thermodynamischen Systems. Für Reinstoffe wird klassischerweise ein Druck-Temperatur-Diagramm betrachtet (siehe Abbildung rechts). Auch andere Darstellungsweisen sind möglich, da sich das Volumen bei Phasenübergängen ebenfalls charakteristisch ändert.

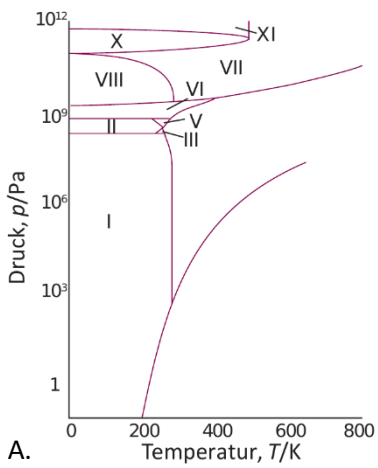
a) *Ordne den folgenden Begriffen bzw. Begriffspaaren die passenden Buchstaben (a bis h) aus dem nebenstehenden Phasendiagramm zu:*
Hinweis: Es handelt sich um Flächen, Punkte und Übergänge.

a	gasförmig
c	fest
b	flüssig
h	Kondensation/Verdampfung
e	kritischer Punkt
g	Schmelzen/Erstarren
f	Sublimation/Resublimation
d	Tripelpunkt

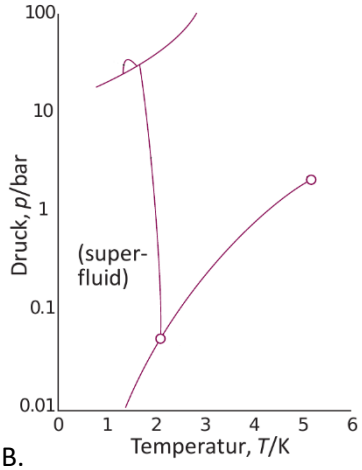


b) *Ordne den untenstehenden Phasendiagrammen die Substanzen Helium, Kohlenstoffdioxid und Wasser zu.*

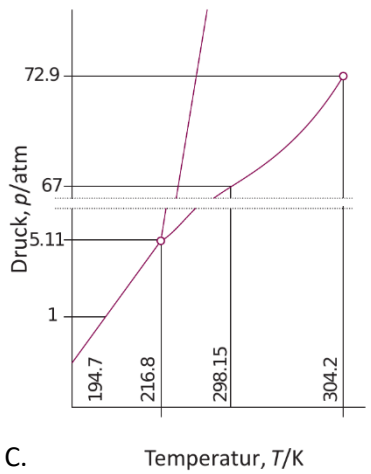
Hinweis: Die römischen Ziffern im ersten Phasendiagramm bezeichnen verschiedene Modifikationen desselben Aggregatzustands.



A.



B.



C.

H_2O	He	CO_2
Negative Steigung der flüssig/fest Linie + mehrere feste Phasen	Suprafluider Zustand, sehr niedriger kritischer Punkt, Siedetemperatur bei 1 bar ca. 4 K	Sublimation bei Standardbedingungen
Begründungen nicht gefordert!		

Abbildungen nach: Atkins, P., De Paula, J., & Keeler, J. (2017). Atkins' physical chemistry (11th ed.). Oxford University Press.

Die Gibbs'sche Phasenregel gibt die Anzahl der Freiheitsgrade f in einem System mit K unabhängigen Substanzen (d. h. Substanzen, die nicht sofort miteinander chemisch reagieren) und P Phasen an:

$$f = K - P + 2$$

c) *Begründe mithilfe der Gibbs'schen Phasenregel und einer kurzen Erklärung, warum bei einem Reinstoff die Koexistenz von drei Phasen nur bei genau einem Druck und einer Temperatur, also dem Tripelpunkt, möglich ist.*

Für einen Reinstoff gilt $K = 1$ und am Tripelpunkt gilt $P = 3$. Damit gilt für $f = 1 - 3 + 2 = 0$. Damit gibt es, wenn drei Phasen koexistieren, keine Freiheitsgrade, also nur einen Punkt.

Die p,T-Diagramme aus b) sind Phasendiagramme von Reinstoffen, wohingegen in Phasendiagrammen von Mischungen zusätzlich die Mischungsverhältnisse berücksichtigt werden müssen. Phasendiagramme binärer Mischungen zeigen üblicherweise die Siede- und Kondensationskurve entweder als Isotherme oder als Isobare in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses.

d) *Begründe mithilfe der Gibbs'schen Phasenregel, warum die oben beschriebene Darstellungsform von Phasendiagrammen binärer Mischungen sinnvoll ist.*

$$f = K - P + 2$$

$$K = 2, P = 2 \text{ , also } f = 2$$

Es gibt gemäß der Gibb'schen Phasenregel nur zwei Freiheitsgrade an den Grenzen zwischen zwei Phasen einer binären Mischung. Die dritte Variable (hier der Druck oder die Temperatur) ist bei gegebenem/r Mischungsverhältnis und Temperatur bzw. Druck konstant.

Da sich die Zusammensetzung der Mischung beim Sieden oder Kondensieren ändert, ist eine Darstellung als p,T-Diagramm bei konstantem Mischungsverhältnis nicht hilfreich. (nicht gefordert)

Die häufig als Phasengrenzen bezeichneten Linien im Phasendiagramm sind genau genommen Koexistenzkurven der beiden angrenzenden Phasen. Die Steigung einer Koexistenzkurve lässt sich durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T}$$

Dabei ist $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ der mathematische Ausdruck für die Steigung der entsprechenden Kurve. Wie du den Phasendiagrammen aus Teilaufgabe b) entnehmen kannst, kann die Steigung der Koexistenzkurve fest/flüssig positiv oder negativ sein.

e) *Kreuze an, welche(s) der drei Diagramme aus Teilaufgabe b) an der Koexistenzkurve fest/flüssig eine negative Steigung aufweist/aufweisen.*

A. X	B. ☐	C. ☐

f) Erkläre mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung, welche physikalischen Eigenschaften vorliegen müssen, damit das Phänomen der negativen Steigung der Koexistenzkurve fest/flüssig auftreten kann.

Damit die Steigung (d*p*/d*T*) negativ sein kann, muss der Ausdruck ΔH/(ΔV·T) ebenfalls negativ sein. Da die Schmelzenthalpie immer positiv ist, muss die Volumenänderung von fest nach flüssig negativ sein.

Unter Annahme einer temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie und unter Vernachlässigung des Volumens der Flüssigkeit ist die integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung für ein ideales Gas:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Das Phasendiagramm von Cyclohexan zeigt nahezu „ideales" Verhalten, da die intermolekularen Wechselwirkungen relativ schwach sind. In der folgenden Tabelle ist der Dampfdruck von Cyclohexan in Abhängigkeit der Temperatur angegeben.

T/°C	0	50	100	150
p/bar	0,037	0,361	1,732	5,510

g) Bestimme mittels geeigneter graphischer Auftragung und der integrierten Clausius-Clapeyron-Gleichung die Verdampfungsenthalpie von Cyclohexan.

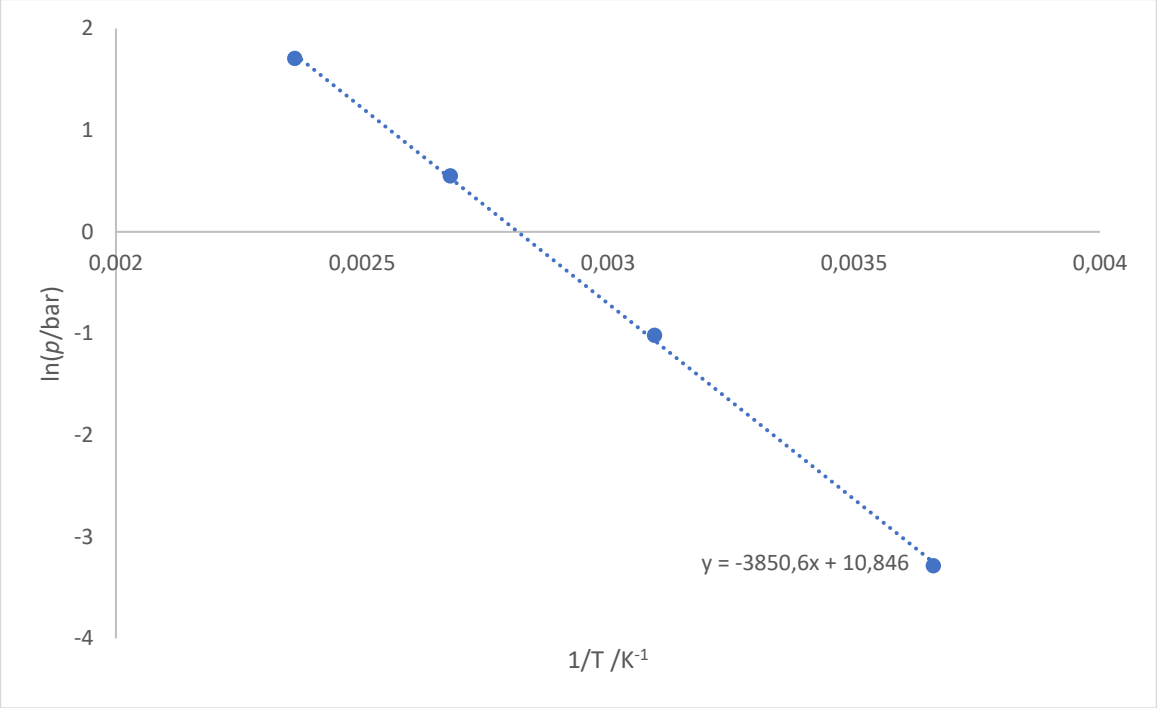
Was soll aufgetragen werden?
Auftragung nach Clausius-Clapeyron: $\ln(p)$ gegen $1/T$

Wertetabelle:

1/T /K^{-1}	ln(p/bar)
0,003660992	–3,28553738
0,003094538	–1,01778131
0,002679887	0,54952451
0,002363228	1,706621892

Auftragung auf der nächsten Seite!

Auftragung:

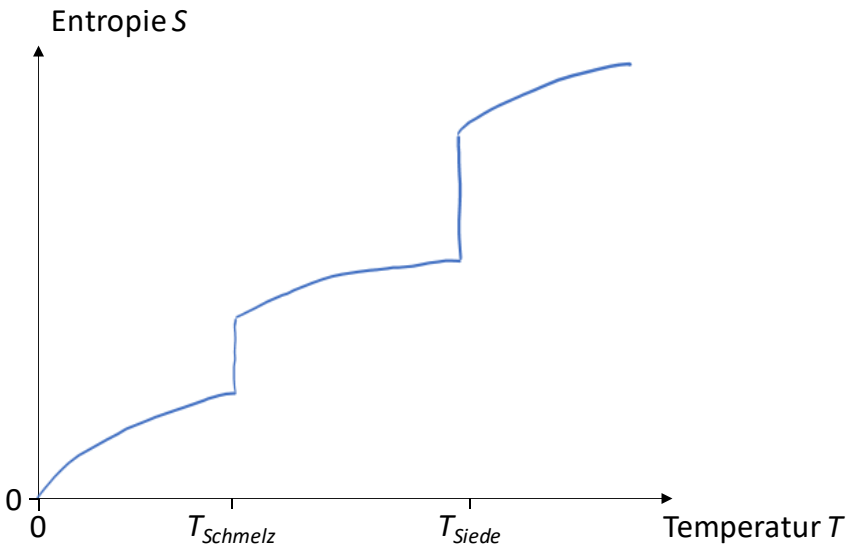


Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta H = -(-3851\ \mathrm{K}) \cdot R = 32{,}0\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Aus dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass sich für jede chemische Verbindung absolute Entropien als Funktion der Temperatur bestimmen lassen.

h) <u>Skizziere</u> den Verlauf der Entropie einer chemischen Verbindung im untenstehenden Diagramm. Zur Unterstützung sind die Temperaturen der Phasenübergänge gegeben.
Hinweis: Diese Aufgabe lässt sich leicht lösen, indem Entropie als Maß für die „Unordnung" eines Systems betrachtet wird.



Reines Wasser gefriert für gewöhnlich, wenn es auf 0 °C abgekühlt wird. Durch langsames Abkühlen ist es jedoch möglich, „unterkühltes" Wasser zu erhalten. So kann beispielsweise flüssiges Wasser mit -10 °C erhalten werden. Das System ist metastabil. Durch einen leichten Stoß kann es zum sofortigen Kristallisieren gebracht werden.

i) Vervollständige in den untenstehenden Tabellen, ob sich die Entropien erhöhen, verringern oder nicht verändern. Kreuze dazu in jeder Zeile genau ein Feld an.

i. Gefrieren von Wasser bei 0 °C:

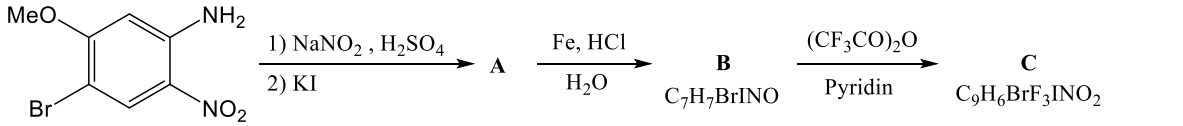
Entropie	Wird größer ($\Delta S > 0$)	Wird kleiner ($\Delta S < 0$)	Bleibt gleich ($\Delta S = 0$)
S_{System}	☐	X	☐
S_{Umgebung}	X	☐	☐
$S_{\text{Universum}}$	☐	☐	X

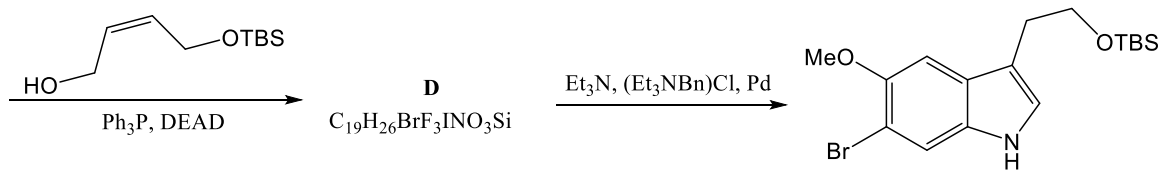
ii. Gefrieren von Wasser bei –10 °C:

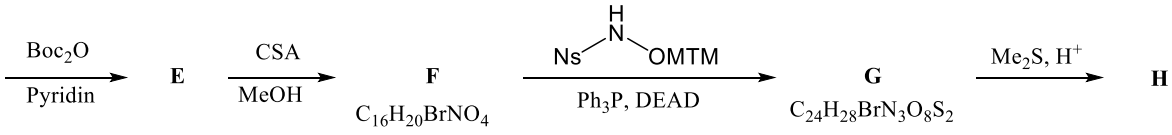
Entropie	Wird größer ($\Delta S > 0$)	Wird kleiner ($\Delta S < 0$)	Bleibt gleich ($\Delta S = 0$)
S_{System}	☐	X	☐
S_{Umgebung}	X	☐	☐
$S_{\text{Universum}}$	X	☐	☐

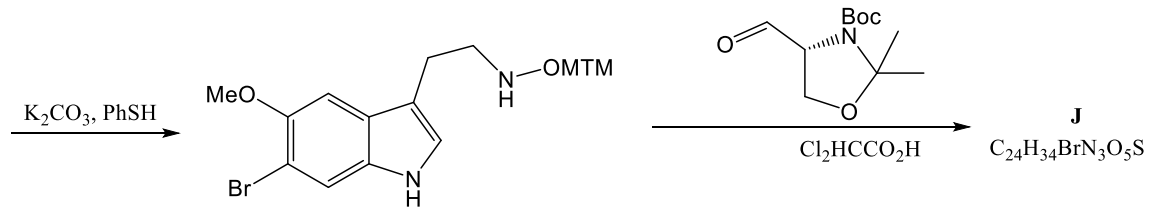
Aufgabe 3-07 Synthese von Naturstoff C 47 Punkte

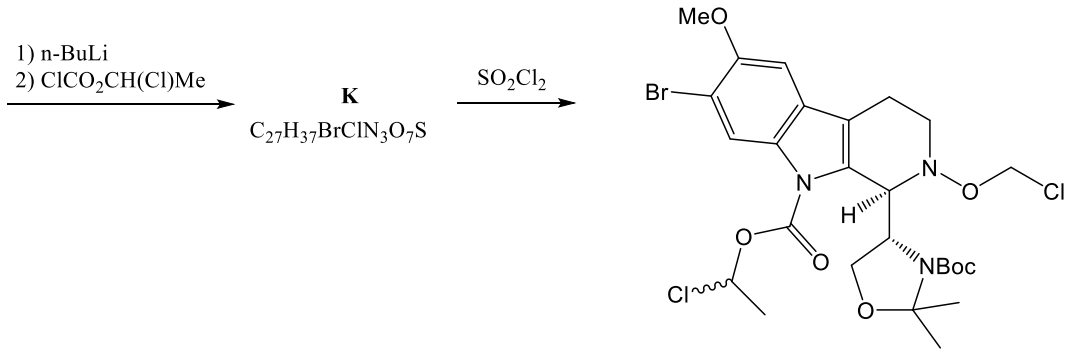
Naturstoff C ist ein cytotoxischer Naturstoff mit antitumoralen und antiviralen Eigenschaften, die noch nicht ganz verstanden sind. Neben einer biologischen Gewinnung ist auch eine klassische chemische Synthese möglich, die im Folgenden dargestellt ist. Beachte auch die Hinweise und Abkürzungen auf der nächsten Seite!

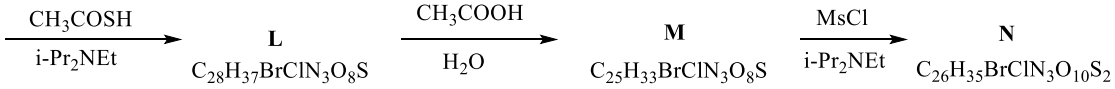


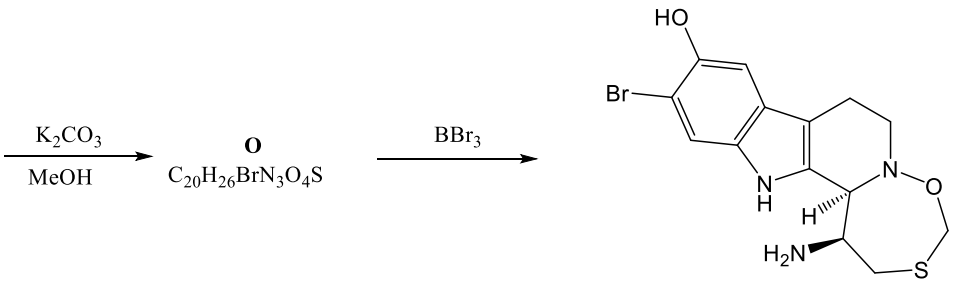








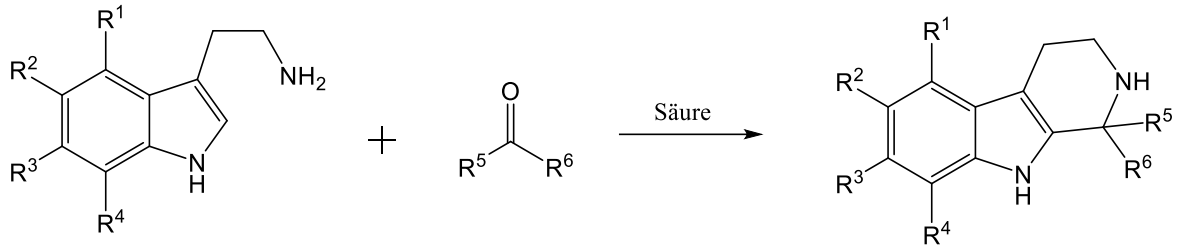




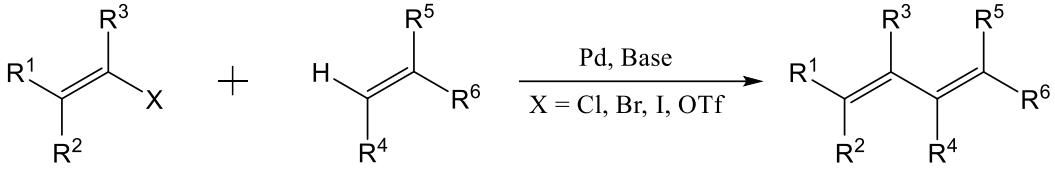
Naturstoff C

Hinweise:

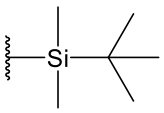
- Bei der Bildung der Verbindung zwischen **D** und **E** findet neben der Namensreaktion auch noch eine Doppelbindungs-Isomerisierung statt.
- Die Pictet-Spengler-Reaktion verläuft folgendermaßen:

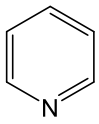


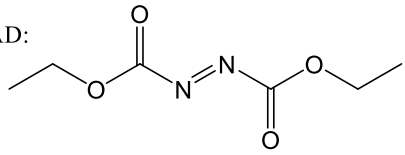
- Auch die Mizoroki-Heck-Reaktion könnte wichtig sein:

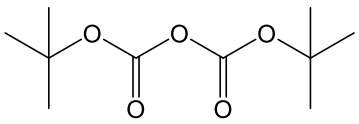


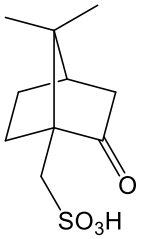
- Hier sind einige Abkürzungen aus der Synthese erklärt:

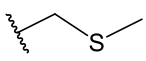
TBS:


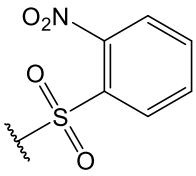
Pyridin:


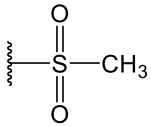
DEAD:


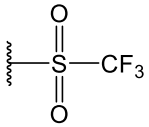
Boc_2O:


CSA:


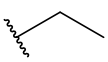
MTM:


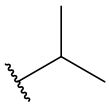
Ns:


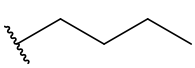
Ms:


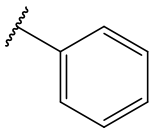
Tf:


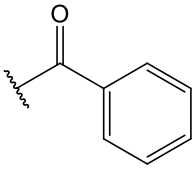
Me:

Et:


i-Pr:


Bu:


Ph:


Bn:


a) *Kreuze den Namen der Reaktion zur Bildung von **A** an. Gib das Redoxpaar an, das bei dieser Namensreaktion gewöhnlich eingesetzt wird. Gib zudem an, durch welches Redoxpaar es hier ersetzt wird.*

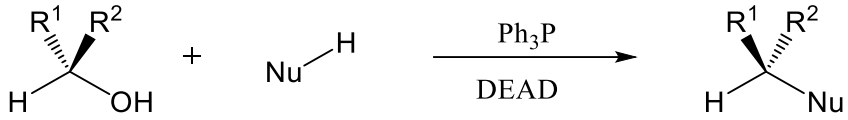
Nitrierung	Sandmeyer-Reaktion	Azokupplung
☐	X	☐

Standard-Redoxpaar: Cu^+ / Cu^{2+}

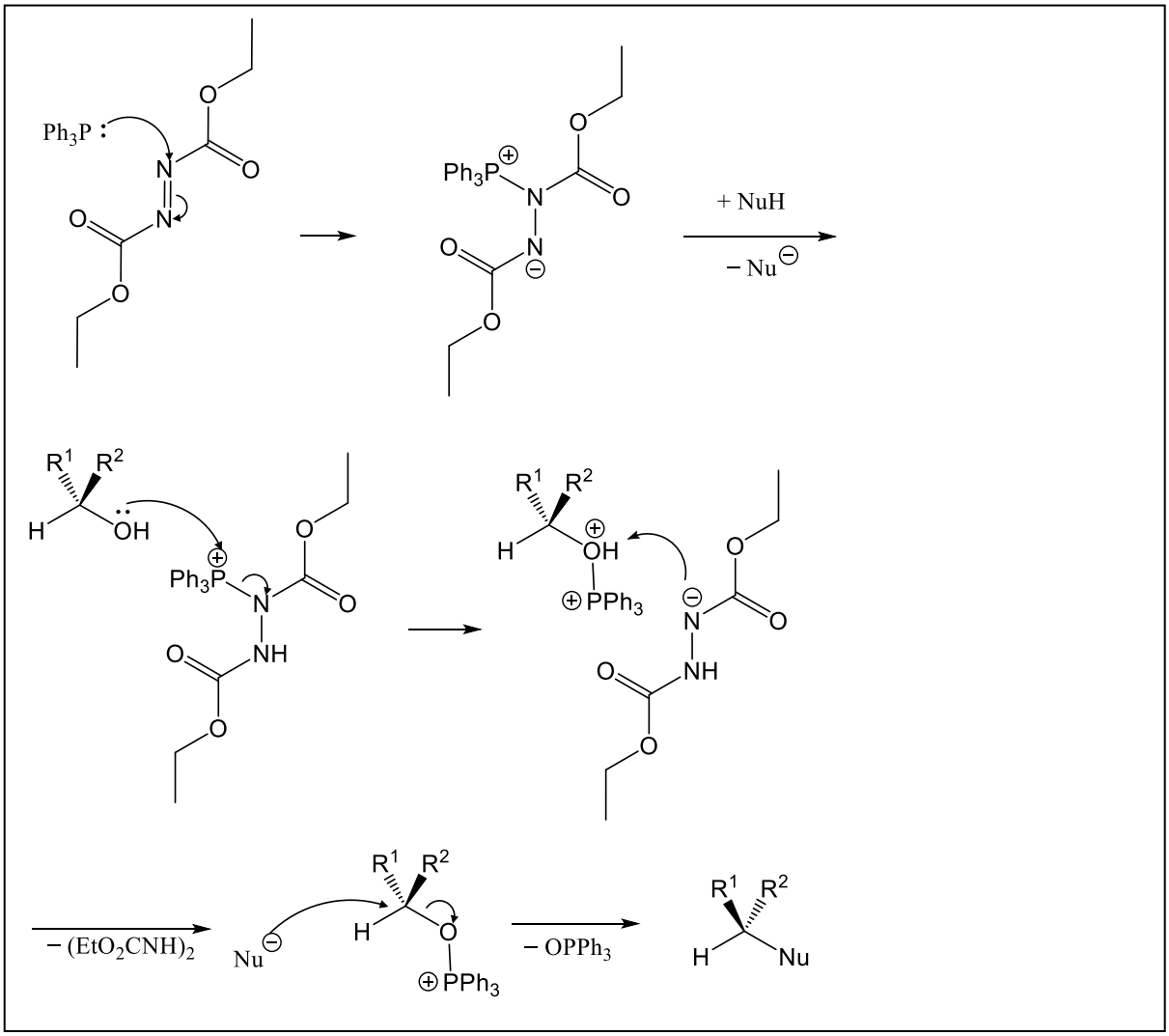
Redoxpaar hier: I_2^- / I_2 oder I_2^- / I_3^-

b) *Formuliere den Mechanismus für folgende Umsetzung. Kreuze den Namen dieser Reaktion an.*

Hinweis: DEAD wird reduziert und Ph_3P oxidiert. Die Stickstoffatome im DEAD sind durch die benachbarten Carbonylgruppen elektronenarm und können durch gute Nucleophile angegriffen werden.

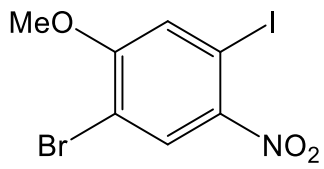


Keine der genannten	Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion	Claisen-Kondensation	Finkelstein-Reaktion
X	☐	☐	☐

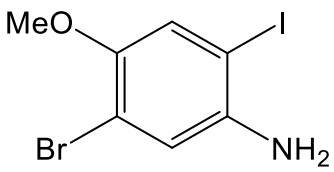


*c) <u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Stoffe **A** bis **O**. Beachte dabei auch, wenn nötig, die Stereochemie.*

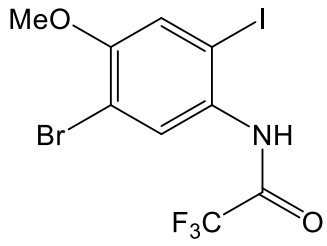
A



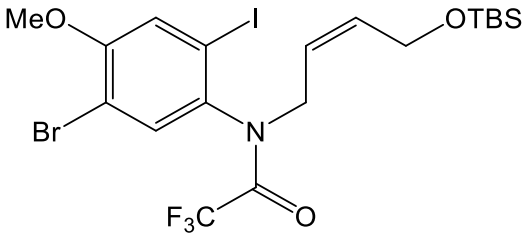
B



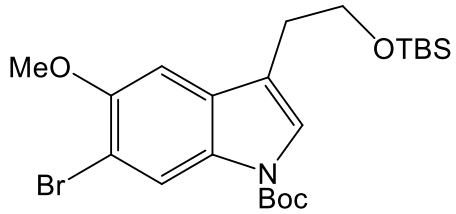
C



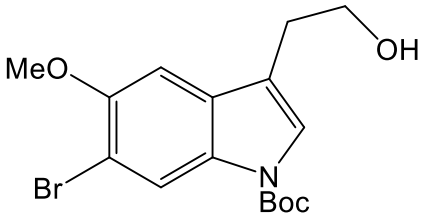
D



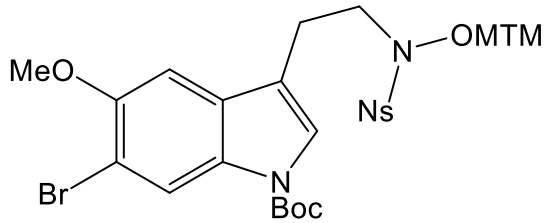
E



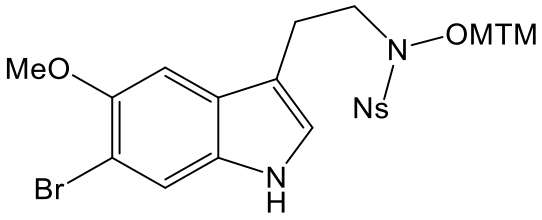
F



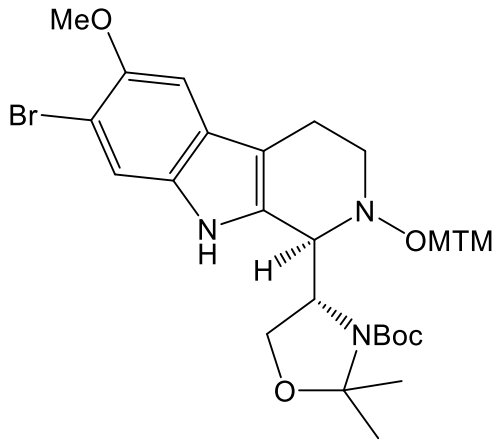
G



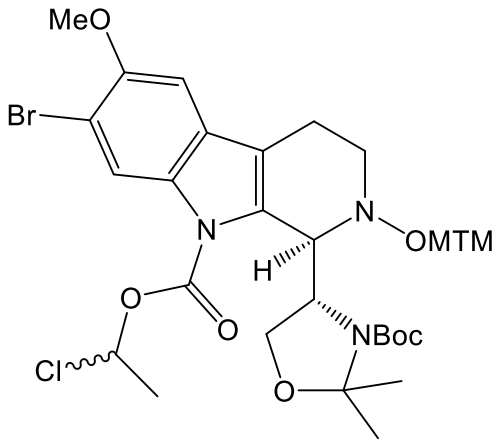
H



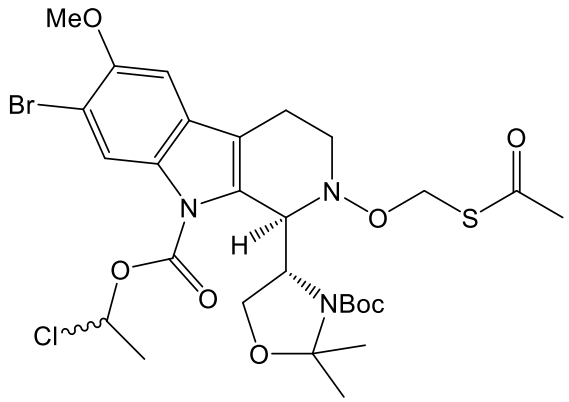
J


MeO
Br
N
H
N
OMTM
H
NBoc
O

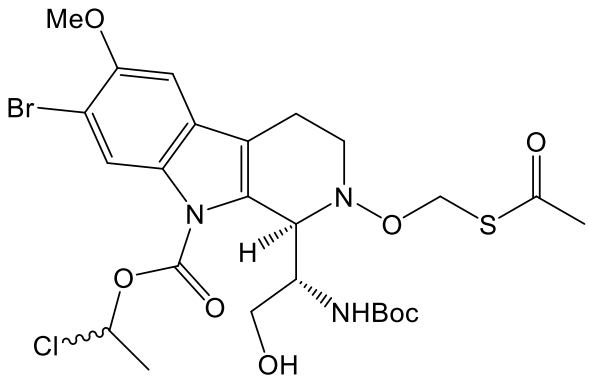
K


MeO
Br
N
N
OMTM
H
O
O
Cl
NBoc
O

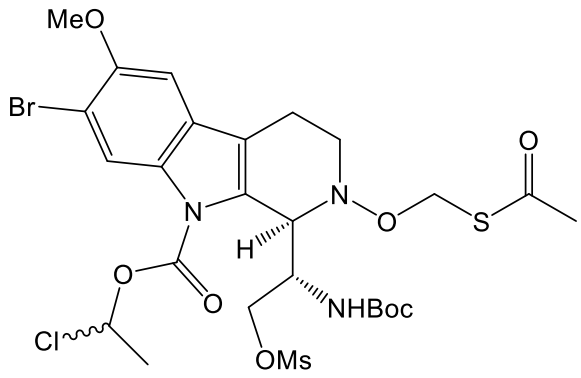
L


MeO
Br
N
N
O
S
O
H
O
O
Cl
NBoc
O

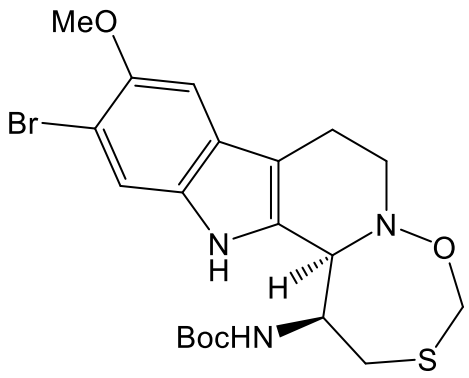
M


MeO
Br
N
N
O
S
O
H
O
O
Cl
NHBoc
OH

N


MeO
Br
N
N
O
S
O
H
O
O
Cl
NHBoc
OMs

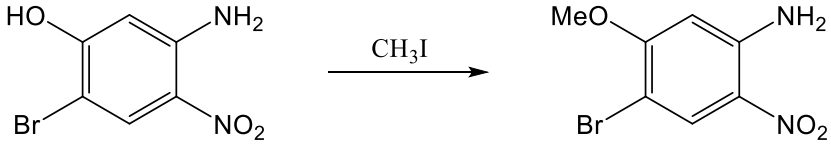
O

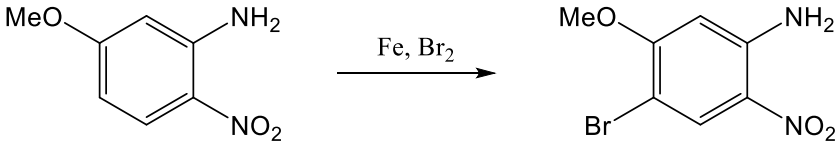

MeO
Br
N
H
N
O
H
BocHN
S

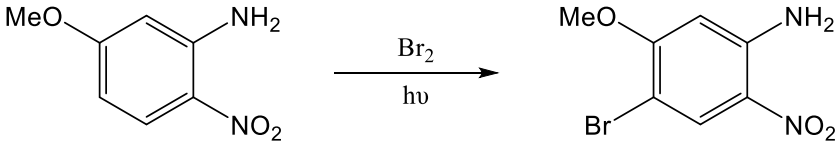
*d) <u>Nenne</u> den wichtigsten Grund, warum es bei der Bildung der Verbindung zwischen **D** und **E** zur Doppelbindungsisomerisierung kommt.*

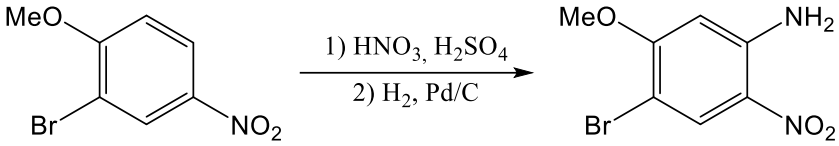
Eine isolierte Doppelbindung wird in eine aromatische Doppelbindung umgewandelt, dies ist energetisch begünstigt.

Für die Synthese wird als Edukt 4-Brom-5-methoxy-2-nitroanilin (siehe 1. Schritt der Synthese) benötigt. Folgende Synthesemöglichkeiten wurden vorgeschlagen:

I 

II 

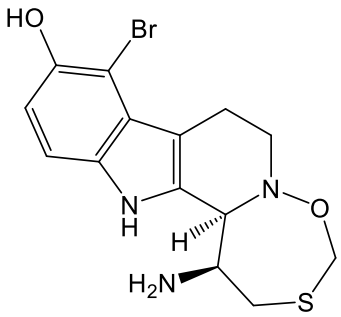
III 

IV 

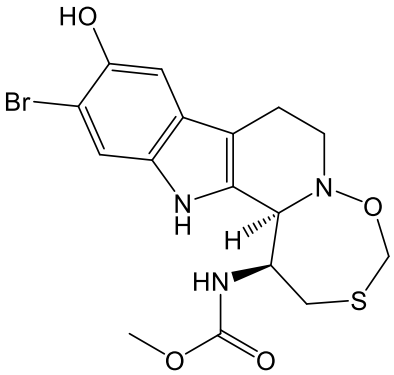
e) *Gib für die vorgeschlagenen Reaktionen* I-IV *an, ob sie das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute liefern. Gib für die nicht funktionierenden Reaktionen die Gründe an, weshalb sie nicht funktionieren.*

Reaktion	Funktioniert?	Falls nein, warum?
I	Nein	Methylierung der Aminogruppe
II	Ja	-
III	Nein	Radikalische Substitution an der Seitenkette, nicht am Aromaten
IV	Nein	Nitrierung würde ortho zur Methoxygruppe ablaufen; Alternative: Reduktion nur einer der beiden Nitrogruppen nicht selektiv möglich

Neben Naturstoff C gibt es weitere Naturstoffe dieser Klasse, u.a. Naturstoff E und Naturstoff F:



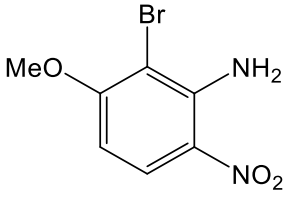
Naturstoff E



Naturstoff F

f) *Erläutere kurz, welche Veränderungen jeweils an der Synthese von Naturstoff C vorgenommen werden müssen, um Naturstoff E bzw. F zu erhalten.*

Für Naturstoff E muss ein anderes Edukt gewählt werden, das 2-Brom-3-methoxy-5-nitroanilin:

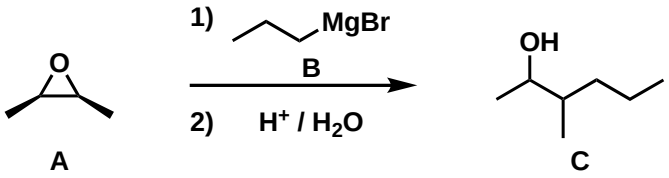


Für Naturstoff F muss Naturstoff C noch mit MeO_2CCl umgesetzt werden.

Anmerkung: Die hier betrachteten Naturstoffe sind Eudistomin C, Eudistomin E und Eudistomin F.

Aufgabe 3-08 Aller guten Ringe sind drei 30 Punkte

Dreiringe, die ein Sauerstoffatom enthalten, werden als *Epoxide* oder *Oxirane* bezeichnet. Aufgrund der hohen Ringspannung sind Epoxide besonders reaktiv und können, anders als „gewöhnliche" Ether, leicht von Nukleophilen angegriffen werden. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist im Folgenden gezeigt.



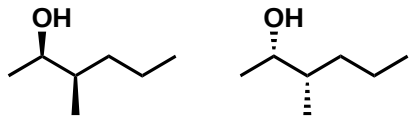
a) *Kreuze an, welche der Verbindungen **A**–**C** chiral sind.*

A	B	C
X	☐	X

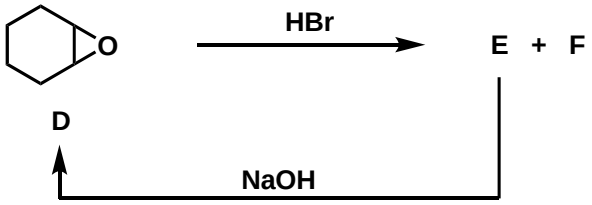
b) *Gib an, wie viele Stereoisomere von Verbindung **C** existieren.*

4

c) *Gib die Strukturen der Stereoisomere von Verbindung **C** an, die in der oben gezeigten Reaktion gebildet werden.*

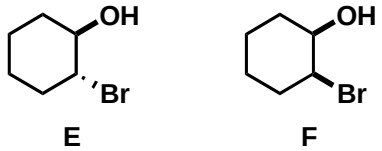


Wird das vom Cyclohexen abgeleitete Epoxid **D** mit Bromwasserstoff umgesetzt, so werden zwei isomere Produkte **E** und **F** erhalten. Interessanterweise reagiert unter basischen Bedingungen jedoch nur eines der beiden Produkte wieder zurück zum Epoxid **D**.



d) *Gib die Struktur der Produkte **E** und **F** an.*

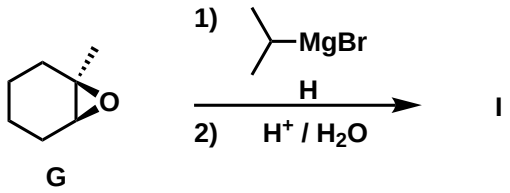
Hinweis: Enantiomere können und sollen in diesem Aufgabenteil nicht unterschieden werden.



*e) <u>Begründe</u> stichpunktartig, warum Verbindung **F** unter basischen Bedingungen nicht zurück zum Epoxid **D** reagiert.*

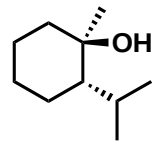
- Reaktion verläuft über **S_N2**-Mechanismus
- erfordert **Rückseitenangriff** des Nucleophils
- wenn die Substituenten *cis* zueinander stehen, ist ein Rückseitenangriff **geometrisch nicht möglich**

Besonders in größeren molekularen Systemen ist die Öffnung von Epoxiden eine wertvolle Reaktion, komplexe Strukturmotive selektiv aufzubauen. So wird bei der Umsetzung von Epoxid **G** unter den gezeigten Bedingungen nur ein einziges Produkt **I** erhalten.

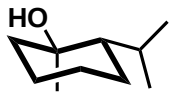


*f) <u>Gib</u> die Struktur des gebildeten Reaktionsprodukts **I** <u>an</u>. <u>Skizziere</u> die dreidimensionale Struktur der stabilsten Konformation von Produkt **I**.*

I

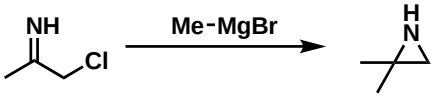


3D-Struktur:

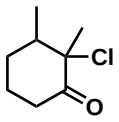


Eng verwandt mit den Epoxiden sind die Aziridine, die im Dreiring statt des Sauerstoffatoms ein Stickstoffatom enthalten.

g) Kreuze an, ob die getätigten Aussagen über Aziridine wahr oder falsch sind.

	wahr	falsch
Aziridine sind wesentlich basischer als die entsprechenden offenkettigen Amine, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff aufgrund der sp^2-Hybridisierung nicht am konjugierten π-System beteiligt ist und somit als Base reagieren kann.	☐	X
Im Vergleich zu Epoxiden sind Aziridine weniger reaktiv gegenüber Nucleophilen, da die Aminogruppe im Vergleich zur Alkoxygruppe eine schlechtere Abgangsgruppe darstellt.	X	☐
Aziridine können, wie im folgenden Beispiel gezeigt, aus α-Chloroiminen und Grignard-Verbindungen hergestellt werden. 	X	☐
Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs sind die C–N-Bindungen in Aziridinen deutlich länger als die C–C-Bindung.	☐	X
Aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen weisen Aziridine in der Regel höhere Siedepunkte auf als die analogen Epoxide.	X	☐
Die Reaktion von Epoxiden mit Nukleophilen erfolgt stets nach einem S_N1-Mechanismus, da das gebildete Carbokation durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff besonders stabilisiert wird.	☐	X

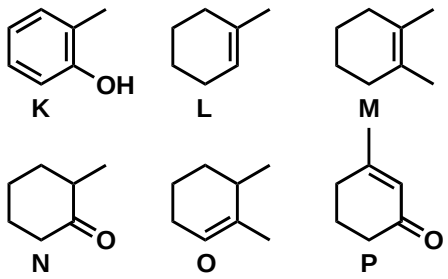
Die geschickte Kombination verschiedener Reaktionstypen zum Aufbau komplexer Strukturmotive ist eine zentrale Herausforderung der organischen Synthesechemie. Im Folgenden soll eine Synthese für Verbindung **J** entwickelt werden.



J

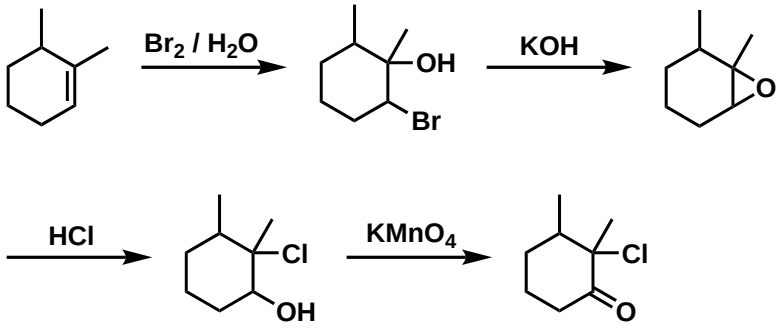
*h) Schlage eine Syntheseroute für Verbindung **J** vor. Als Edukte stehen dafür ausschließlich die Verbindungen **K**–**P** sowie die gezeigten Reagenzien zur Verfügung.*
Hinweise:
i.) Die Route verläuft über ein Epoxid als Intermediat.
ii.) Stereochemische Aspekte sollen in diesem Aufgabenteil vernachlässigt werden.

Edukte

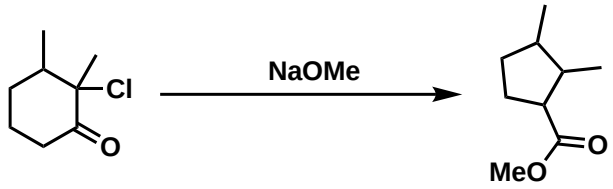


Reagenzien

NaI	Br_2	$NaNO_2$ / HCl
Br_2 / H_2O	KOH	HNO_3 / H_2SO_4
Me–MgBr	HCl	$LiAlH_4$
$NaHCO_3$	NaCl	$KMnO_4$

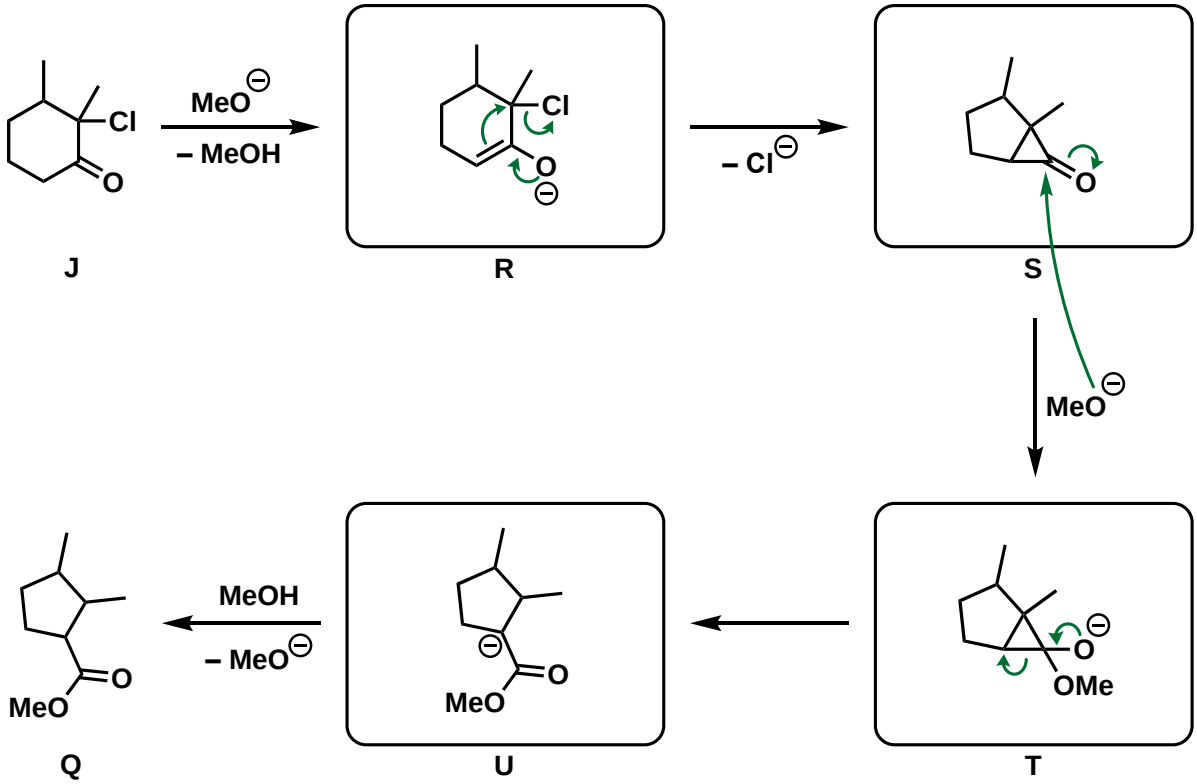

Br2 / H2O
OH
Br
KOH
O
HCl
Cl
OH
KMnO4
Cl
O

Verbindung **J** zeigt dabei bei der Umsetzung mit Natriummethanolat eine interessante Reaktion, bei der der Sechsring zu einem Fünfring kontrahiert wird. Der Mechanismus dieser Reaktion verläuft in fünf Schritten, wobei die Intermediate **R**–**U** durchlaufen werden.



J **Q**

i) *Gib die Strukturen der Intermediate **R**–**U** im folgenden Reaktionsschema an. Zeichne zudem für alle Schritte, in denen kein Protonentransfer stattfindet, die entsprechenden Elektronenverschiebepfeile ein.*



J **R** **S** **T** **U** **Q**

Internationale ChemieOlympiade

Klausur 2 zur dritten Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Name, Vorname: _____

Schülercode: _____

Bundesland: _____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	240 min.
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte!
Atommassen	Benutze nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird gewertet!
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

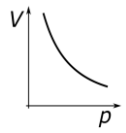
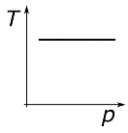
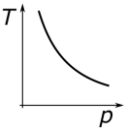
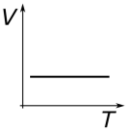
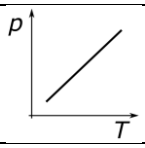
Aufgabe 3-11 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuze die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Metalle löst sich in konzentrierter Salpetersäure?

☐	☐	☐	☐	☐
Au	Cr	Ag	Al	Zn

b) Welche der folgenden Kurven stellt eine Isochore eines idealen Gases dar?

☐	☐	☐	☐	☐
				

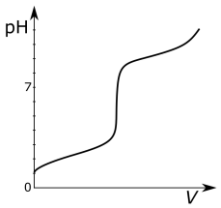
c) Welche dieser Verbindungen ist aromatisch?

☐	☐	☐	☐	☐

d) Ein Rundkolben mit Toluen (110 °C, 40 g, c = 157,1 J mol^{-1} K^{-1}) wird in ein Wasserbad (293 K, 200 mL, c = 75,2 J mol^{-1} K^{-1}) gestellt. Was ist die Mischungstemperatur, wenn die Wärme des Kolbens und Wärmetausch mit der Umgebung vernachlässigt werden?

☐	☐	☐	☐	☐
307,5 K	26,8 °C	21,2 °C	42,3 °C	327,1 K

e) Welches ist ein pK_s-Wert von Glycin, der sich aus der rechts abgebildeten Titrationskurve ergibt?

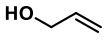
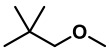
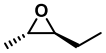


☐	☐	☐	☐	☐
1,2	2,3	5,9	8,5	9,6

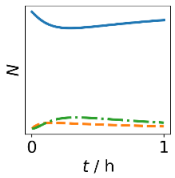
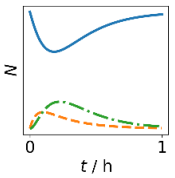
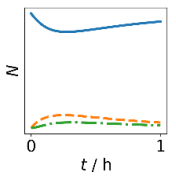
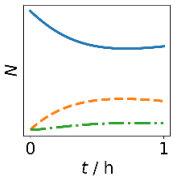
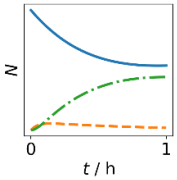
f) Welche dieser Einheiten gibt eine Energie an?

☐	☐	☐	☐	☐
N m	bar cm^{-1}	kg m s^{-1}	kPa L	N s^{-2}

g) In welcher Verbindung liegen Protonen in fünf unterschiedlichen chemisch äquivalenten Umgebungen vor?

☐	☐	☐	☐	☐
				

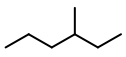
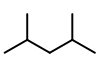
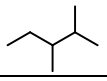
h) Blei-211 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 36,1 min zu Bismut-211, das mit einer Halbwertszeit von 2,14 min zu Thallium-207 zerfällt, das mit einer Halbwertszeit von 4,77 min zu stabilem Blei-207 zerfällt. Welches Diagramm zeigt die Atomzahlen der drei Elemente in der ersten Stunde des Zerfalls einer Probe von Blei-211?

☐	☐	☐	☐	☐
				

i) Welches dieser Ionen hat eine lineare Struktur?

☐	☐	☐	☐	☐
H_2F^+	NH_2^+	SCN^-	NO_2^-	I_3^-

j) Welches der folgenden Isomere von Heptan ist chiral?

☐	☐	☐	☐	☐
				

Aufgabe 3-12 Nicht nur sauber, sondern Förderver-rein 28,5 Punkte

Moderne Waschmittel zeichnen sich durch das Zusammenspiel zahlreicher chemischer Substanzen aus. Das Waschergebnis wird zusammen mit der Umweltverträglichkeit ständig verbessert.

Ein zentraler Bestandteil von Waschmitteln sind Enthärter, die bei Waschwasser mit hoher Härte für ein optimales Ergebnis benötigt werden. Bei hohen Wassertemperaturen kommt es ohne sie zum Niederschlag von Magnesium- und Calciumcarbonat (Magnesia und Kalk), wobei sich die entsprechenden Hydrogencarbonate zersetzen. Beide Stoffe setzen sich auf Textilien ab und lassen die Farben verblassen.

a) *Gib die Reaktionsgleichung für die Bildung von Kalk aus Hydrogencarbonat an („Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht"). Begründe, warum sich trotz der Gleichgewichtsreaktion aus hartem Wasser bei Laborbedingungen (d. h. offenes System, isobar) irreversibel Kalk abscheidet.*

Bis in die 1980er Jahre wurden Waschmitteln Phosphate als Enthärter zugesetzt. Eines der am häufigsten eingesetzten Phosphate war $Na_5P_3O_{10}$.

b) *Zeichne die Lewis-Strukturformel des $P_3O_{10}{}^{5-}$-Anions.*

c) *Zeichne, wie $P_3O_{10}{}^{5-}$ das Kation Ca^{2+} koordiniert. Begründe mithilfe geeigneter chemischer Prinzipien, warum sich $Na_5P_3O_{10}$ gut zur Wasserenthärtung eignet.*

Koordination an Kation Ca^{2+}:

Begründung:

Aus Umweltschutzgründen werden heute in Haushaltswaschmitteln so gut wie keine Phosphate mehr eingesetzt. Stattdessen kommen Zeolithe zum Einsatz.

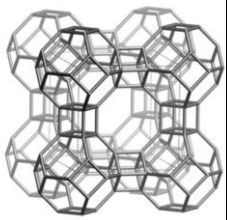
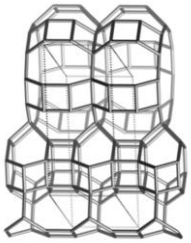
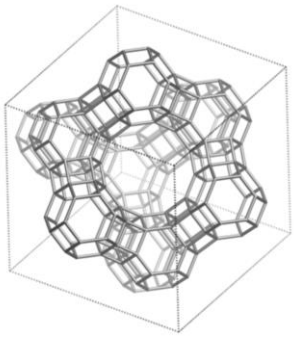
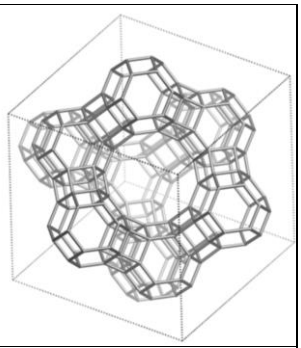
d) Gib die Summenformeln der beiden Oxide, aus denen Zeolithe im Wesentlichen aufgebaut sind, an. Begründe, warum Phosphate schlechter für die Umwelt sind als Zeolithe.

Oxide:

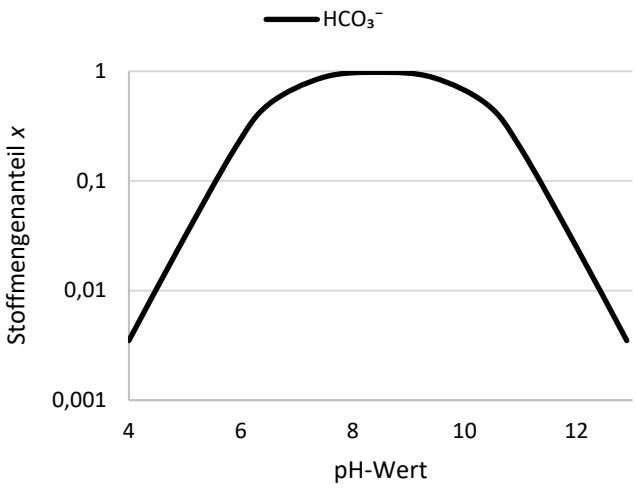
Begründung:

e) *Beschreibe den Aufbau der Gerüststruktur von Zeolithen und begründe chemisch, warum sich Zeolithe gut zur Wasserenthärtung eignen.*

f) *Sortiere die in der Abbildung gezeigten Zeolithe aufsteigend nach ihrer Ionenaustauschkapazität. Trage dazu in der Tabelle die Ziffer 1 = geringste Ionenaustauschkapazität bis 4 = höchste Ionenaustauschkapazität ein.*

			
Zeolith A $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ Porenöffnung: 4,2 Å	Zeolith L $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$ Porenöffnung: 7,1 Å	Zeolith X $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384}$ Porenöffnung: 7,4 Å	Zeolith Y $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384}$ Porenöffnung: 7,4 Å

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aus Aufgabenteil a) hängt stark vom pH-Wert ab. In untenstehendem Diagramm siehst du den Verlauf des Stoffmengenanteils von HCO_3^- (an der Gesamtstoffmenge aller Kohlensäure-Spezies) in Abhängigkeit des pH-Werts.



Hinweis: Die pKs-Werte für die erste bzw. zweite Dissoziationsstufe von Kohlensäure betragen $pK_{S1} = 6{,}5$ bzw. $pK_{S2} = 10{,}4$. Da das Gleichgewicht

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

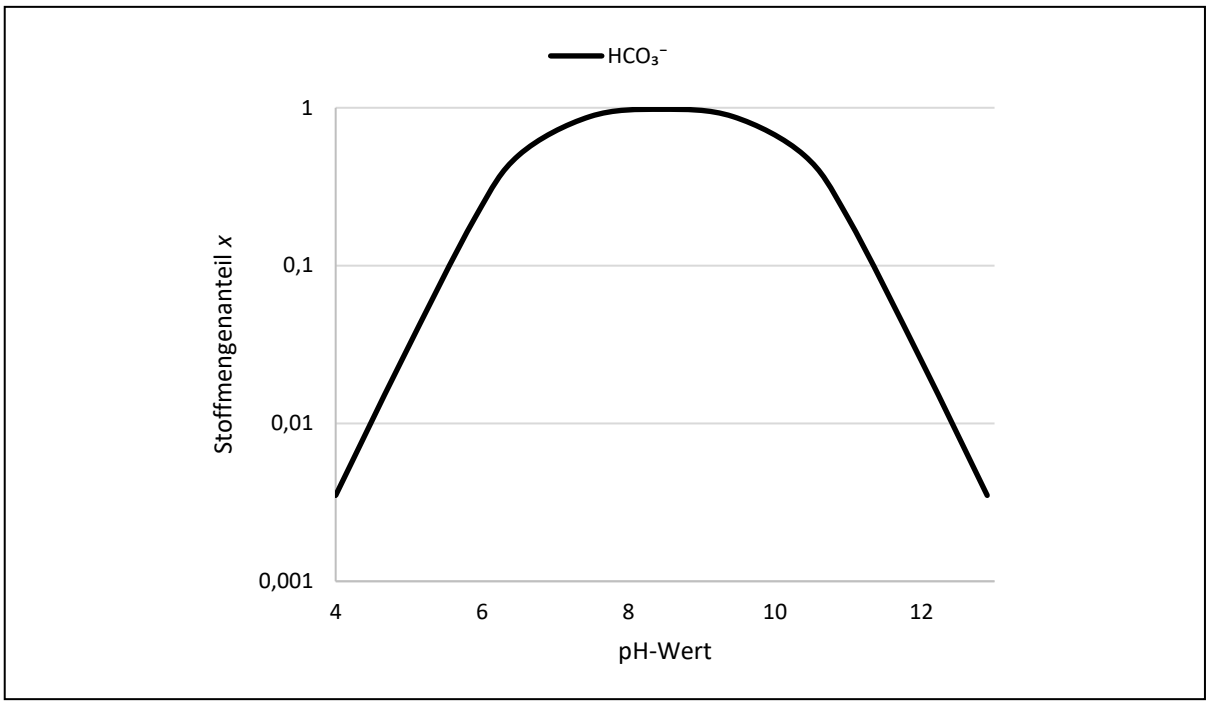
sehr weit auf der linken Seite liegt (und damit kaum „freie" Kohlensäure vorliegt), musst du im Folgenden mit den drei Protolysestufen CO_2, HCO_3^- und CO_3^{2-} rechnen. Der hier angegebene pK_{S1} berücksichtigt das Gleichgewicht bereits.

g) *<u>Bestimme</u> <u>rechnerisch</u> die pH-Werte für die Schnittpunkte der Kurven folgender Spezies in obenstehendem Diagramm:*

   i. *H_2CO_3 und HCO_3^-*
   ii. *HCO_3^- und CO_3^{2-}*
   iii. *CO_2 und CO_3^{2-}*

h) *Bestimme rechnerisch die Stoffmengenanteile von CO_3^{2-}, HCO_3^- und CO_2 am Schnittpunkt der Kurven von CO_3^{2-} und CO_2 (d. h. am Punkt iii. aus dem vorherigen Aufgabenteil). Solltest du Aufgabe g) nicht gelöst haben, schätze den Schnittpunkt (mit Begründung!) sinnvoll ab.*

i) <u>Ergänze</u> im Diagramm (identisch zu dem auf Seite 149) die Stoffmengenanteile von CO_3^{2-} und CO_2. Solltest du die beiden vorherigen Aufgabenteile nicht gelöst haben, schätze die Schnittpunkte sinnvoll ab.



Aufgabe 3-13 Bronze, Silber und Gold hab' ich nie gewollt, ich will nur eins, nur Messing — 36 Punkte

Die Münzmetalle Gold, Silber und Kupfer bilden zusammen mit Röntgenium die Gruppe 11 im Periodensystem, in der die Elemente über eine abgeschlossene d-Unterschale verfügen.

a) *Gib für Gold, Silber und Kupfer jeweils die Elektronenkonfiguration an. Hinweis: Vollständig besetzte Schalen können mit der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Edelgases abgekürzt werden.*

In Verbindungen treten die Münzmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen auf, einige ihrer Salze sind gut in Wasser löslich. Standardreduktionspotentiale der Elemente sind im Folgenden tabelliert:

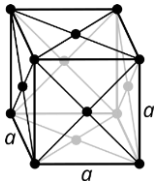
$Cu^{2+}|Cu^{+}$	0,159 V
$Cu^{+}|Cu$	0,520 V
$Ag^{2+}|Ag^{+}$	1,980 V
$Ag^{+}|Ag$	0,780 V

b) *Begründe anhand der Reduktionspotentiale, ob wässrige Lösungen von Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen stabil sind, indem du entsprechende Reaktionsgleichungen aufstellst.*

Das schwerere Homolog Röntgenium wurde zuerst 1994 in Darmstadt erzeugt. In einem Teilchenbeschleuniger wurde Bismut (Bi ist ein Reinelement) mit Atomen eines anderen Elements beschossen. Bei der Kernfusion entstanden einige Atome Röntgenium-272 sowie gleichviele Neutronen.

c) Stelle eine vollständige Reaktionsgleichung der Kernreaktion unter Verwendung aller Ordnungs- und Massenzahlen auf.

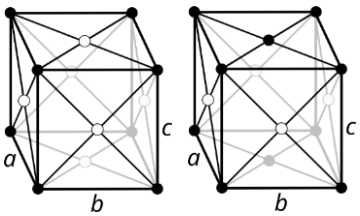
In allen drei Münzmetallen tritt bei Standardbedingungen eine kubisch-dichteste Packung mit der flächenzentrierten Elementarzelle auf, die nebenstehend abgebildet ist.



d) Vervollständige die nachfolgende Tabelle, indem du die jeweils fehlenden Größen berechnest.

	Atomradius / pm	***a* / pm**	**ρ / kg m^{-3}**
Gold	144	407	
Silber		409	10490
Kupfer	128		8960

Wegen der sehr ähnlichen Atomradii bilden Gold und Silber in jedem Verhältnis Mischkristalle, in denen die Atome statistisch angeordnet sind. Gold und Kupfer mischen sich ebenfalls in jedem Verhältnis, jedoch treten die geordneten Überstrukturen AuCu und $AuCu_3$ auf, die nachfolgend dargestellt sind:



e) Berechne die Dichte der beiden Überstrukturen, indem du direkten Kontakt der Atome überall dort annimmst, wo es möglich ist.

Kupfer bildet mit Zink und Zinn intermetallische Verbindungen in variablen Zusammensetzungen, sogenannte Hume-Rothery-Phasen. Für die Struktur der Phasen ist die Valenzelektronenkonzentration (VEK) der Verbindung entscheidend, d.h. die durchschnittliche Anzahl von Valenzelektronen pro Atom. Als Valenzelektronen werden dabei Elektronen in s- und p-Orbitalen der äußersten Schale gezählt.

Hume-Rothery-Phasen mit einer VEK von 1,62 (γ-Phasen) bilden kubisch-dichteste Strukturen, bei einer VEK von 1,5 (β-Phasen) werden kubisch-innenzentrierte Strukturen gefunden. Eine γ-Phase ist beispielsweise Cu_9Al_4, dagegen handelt es sich bei $CoZn_3$ um eine β-Phase.

f) Gib die stöchiometrische Zusammensetzung von β-Bronze und β-Messing an.

Der Kupferanteil einer Probe von Bronze oder Messing lässt sich sowohl kolorimetrisch als auch elektrogravimetrisch bestimmen. Eine Messingprobe der Masse 1,857 g wurde zunächst in konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 200,0 mL verdünnt.

g) Erkläre, weshalb der erste Schritt unbedingt im Abzug durchgeführt werden muss.

Bei der kolorimetrischen Kupferbestimmung werden zunächst Lösungen bekannter Kupferkonzentration vorbereitet Anschließend wird die Absorbanz aller Lösungen, auch die der Probenlösung, bei der Wellenlänge 650 nm gemessen.

$c(Cu^{2+})$ / mol L^{-1}	**Absorbanz**
0,025	0,064
0,050	0,107
0,075	0,164
0,100	0,209
0,150	0,318
0,200	0,403
0,250	0,508
Probe	0,148

h) *Erstelle eine Kalibriergerade für die kolorimetrische Kupferbestimmung und ermittle daraus den Kupfergehalt der Probe.*

Zur elektrogravimetrischen Bestimmung wird ein Aliquot von 20,00 mL der Probenlösung elektrolysiert. Als Kathode wird eine Platinelektrode der Masse 9,8354 g verwendet, deren Masse während der Elektrolyse auf 9,9266 g zunimmt und danach konstant bleibt.

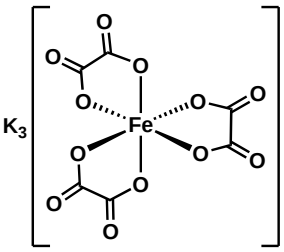
i) Berechne den Kupfergehalt der Probe nach der elektrogravimetrischen Bestimmung und vergleiche mit dem Ergebnis der kolorimetrischen Bestimmung.

j) Erkläre, wie die Bestimmung verfälscht wird, falls bei der Elektrolyse eine zu hohe Spannung angelegt wird.

k) Ermittle den ungefähren Wert von x in der Summenformel $CuZn_x$ der Probe und begründe, welche Struktur du für diese Hume-Rothery-Phase erwartest.

Aufgabe 3-14 Wie schnell aus grün braun wird… 30 Punkte

Das Salz Kaliumtrioxalatoferrat(III), auch als Kaliumferrioxalat bezeichnet, bildet intensiv farbige grüne Kristalle, die sich mit der Zeit jedoch bräunlich verfärben. Bei Bestrahlung mit Licht zersetzt sich Kaliumtrioxalatoferrat(III), wobei unter anderem der Dioxalatoeisen(II)-Komplex sowie CO_2 gebildet werden.



a) *<u>Formuliere</u> die vollständige Reaktionsgleichung der photochemischen Zersetzung von Kaliumtrioxalatoferrat(III) in wässriger Lösung. <u>Gib</u> dabei für alle beteiligten Spezies den Aggregatzustand <u>an</u>.*

Die Kinetik der Zersetzung von Ferrioxalat wurde mithilfe eines photometrischen Verfahrens untersucht:

„Eine Probe von 1,00 mL einer Ferrioxalatlösung ($c = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}) wird mit Licht bestrahlt. Im Anschluss wird die Lösung mit 9,00 mL einer Phenanthrolin-Lösung ($c = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}) versetzt, wobei Eisen(II)-Ionen vollständig in ihren stabileren Phenanthrolin-Komplex überführt werden. Dieser besitzt eine charakteristische rot-orange Farbe und kann photometrisch quantifiziert werden ($\varepsilon = 1{,}100 \cdot 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1} bei 510 nm). 1,00 mL der erhaltenen Lösung wurden in eine Küvette (d = 1,00 cm) überführt und die Absorption bei 510 nm photometrisch bestimmt."

Das beschriebene Experiment wurde für verschiedene Bestrahlungsdauern wiederholt:

Bestrahlungsdauer	*A* (510 nm)
0 s	
30 s	0,085
60 s	0,168
90 s	0,255
120 s	0,341
300 s	0,848

b) <u>Berechne</u> zu jedem Zeitpunkt die Konzentration an nicht umgesetztem Trioxalatoferrat(III) im ursprünglichen Probenvolumen.

Rechenweg:

Ergebnisse:

	$c([Fe(C_2O_4)_3]^{3-})$ / mol L^{-1}
0 s	
30 s	
60 s	
90 s	
120 s	
300 s	

c) *Zeige anhand einer geeigneten graphischen Auftragung, dass es sich bei der Reaktion um eine Reaktion 0. Ordnung handelt. Bestimme aus der Auftragung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.*

Zudem wurde eine Reihe an Experimenten durchgeführt, bei denen die Anfangsgeschwindigkeit der Ferrioxalat-Zersetzung in Abhängigkeit der Ferrioxalat-Konzentration sowie der Lichtintensität gemessen wurde.

	Konzentration / mol L^{-1}	Photonenflux / mol s^{-1}	Anfangsgeschwindigkeit / mol L^{-1} s^{-1}
1	0,0005	$2{,}26 \cdot 10^{-9}$	$2{,}53 \cdot 10^{-6}$
2	0,001	$1{,}13 \cdot 10^{-9}$	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$
3	0,002	$9{,}04 \cdot 10^{-9}$	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$
4	0,005	$4{,}52 \cdot 10^{-9}$	$5{,}06 \cdot 10^{-6}$

d) *Bestimme die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bei einer Ferrioxalat-Konzentration von 0,0015 mol L^{-1} sowie einem Photonenflux von $5{,}00 \cdot 10^{-9}$ mol s^{-1}.*

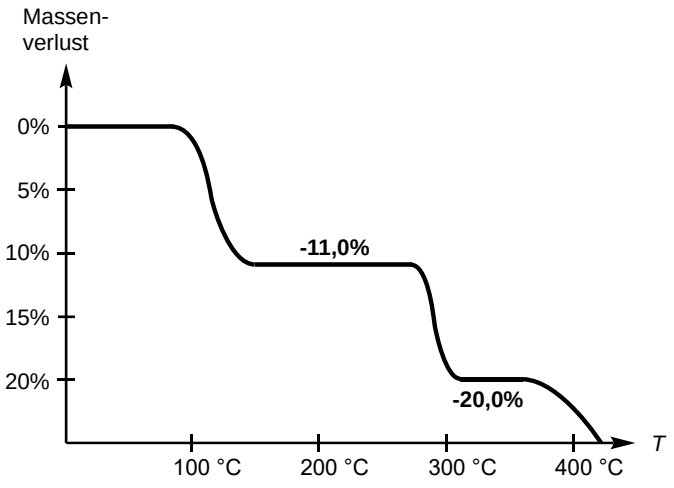
e) Bestimme die Quantenausbeute Φ der Reaktion (d. h. wie viele Moleküle des Produkts durchschnittlich pro absorbiertem Photon gebildet werden).

In den oben beschriebenen Experimenten wurden 1,00 mL der Ferrioxalat-Lösung mit Licht bestrahlt.

f) Kreuze an, wie sich die Anfangsgeschwindigkeit verändern würde, wenn unter sonst identischen Bedingungen ein Volumen von 2,00 mL der Probenlösung verwendet worden wäre.

☐	Die Reaktionsgeschwindigkeit würde sich verdoppeln.
☐	Die Reaktionsgeschwindigkeit würde sich halbieren.
☐	Die Reaktionsgeschwindigkeit bliebe unverändert.
☐	Um diese Frage zu beantworten, wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion benötigt.

Für nahezu alle Laboranwendungen wird Kaliumtrioxalatoferrat in Form eines Hydrats **X** verwendet, da der Reinstoff stark hygroskopisch ist. Dieses Hydrat **X** wurde mittels Thermogravimetrie untersucht, wobei bei 113 °C sowie bei 296 °C zwei Zersetzungsschritte beobachtet werden. Der erste dieser Schritte entspricht der Abgabe von Kristallwasser.



g) Berechne, wie viele Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit Kaliumtrioxalatoferrat enthalten sind.

h) Bestimme die Molmasse der bei 296 °C abgespaltenen Spezies.

Aufgabe 3-15 Es war einmal vor langer, langer Zeit... 29 Punkte

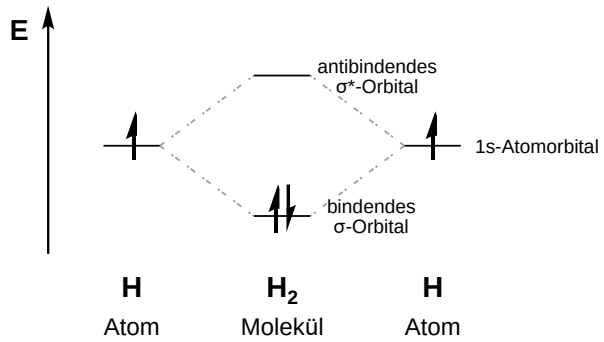
Deutschen Wissenschaftlern gelang es 2019 mithilfe radioastronomischer Methoden das Heliumhydrid-Ion im Weltall nachzuweisen. Das ist insofern bemerkenswert, da das Heliumhydrid-Ion als das erste überhaupt existente Molekül gilt. Sein Nachweis bestätigte also aktuelle Theorien über das junge Universum und die Anfänge der Chemie.

Teil I: Die Entstehung von Heliumhydrid

Die Temperaturen im jungen Universum waren extrem hoch, sodass sich erst allmählich Ionen und Atome der Elemente Wasserstoff und Helium bilden konnten. Diese reagierten miteinander und bildeten so die ersten zweiatomigen Moleküle, allen voran das besagte Heliumhydrid-Ion (HeH^+).

a) Zeichne die Lewis-Formel von HeH^+ und gib ein zu HeH^+ isoelektronisches Teilchen an.

Die Stabilität dieser Moleküle kann durch die Ausbildung von Molekülorbitalen erklärt werden. Diese werden häufig qualitativ in Molekülorbitaldiagrammen (MO-Diagrammen) dargestellt, wie folgend für das analoge H_2-Molekül gezeigt ist.



Ausgehend vom MO-Diagramm eines zweiatomigen Moleküls kann auch die Bindungsordnung der Bindung im Molekül bestimmt werden:

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{\text{Anzahl } e^- \text{ in bindenden Orbitalen} - \text{Anzahl } e^- \text{ in antibindenden Orbitalen}}{2}$$

Neben HeH^+ sind auch He^{2+} und He_2^{2+} Moleküle des frühen Universums.

b) Zeichne die qualitativen MO-Diagramme der He^{2+}- und He_2^{2+}-Moleküle auf deinem Antwortbogen und gib jeweils die Bindungsordnung der Moleküle an.

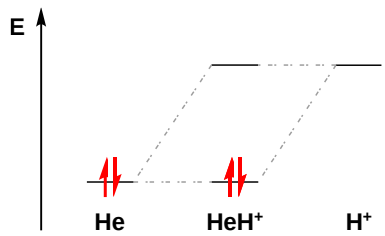
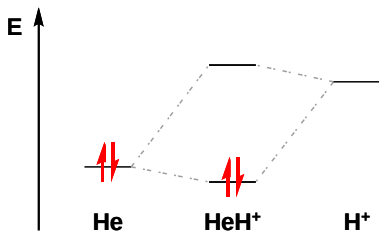
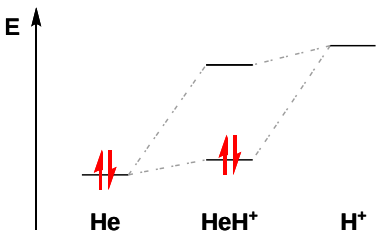
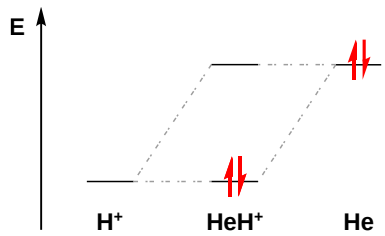
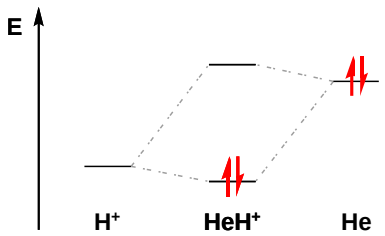
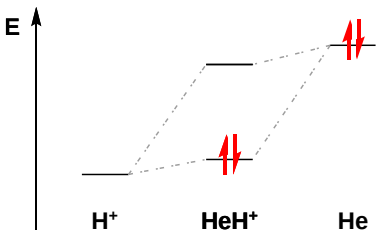
c) *Das Helium-Dimer (He_2) hingegen ist sehr instabil und konnte bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen, wie sie im frühen Universum vorherrschten, kann es nicht gebildet werden. Erkläre diesen Sachverhalt.*

HeH^+ unterscheidet sich von den bisher betrachteten Spezies, da es aus zwei verschiedenen Atomen besteht. Dies wirkt sich unmittelbar auf das MO-Diagramm und die elektronische Struktur von Heliumhydrid aus.

d) *Kreuze alle zutreffenden Aussagen über die elektronische Struktur von HeH^+ an.*

☐	Laut der Lewis-Formel trägt das He-Atom in HeH^+ die positive Formalladung.
☐	Da Helium keine Pauling-Elektronegativität besitzt, ist HeH^+ unpolar.
☐	HeH^+ ist polar und das He-Atom trägt die positive Partialladung, da Helium eine größere Kernladung als Wasserstoff besitzt.
☐	HeH^+ ist polar und das He-Atom trägt die negative Partialladung, da die Elektronendichte am He-Atom größer ist als am H-Atom.

e) *Kreuze an, welches MO-Diagramm zu HeH^+ gehört.*

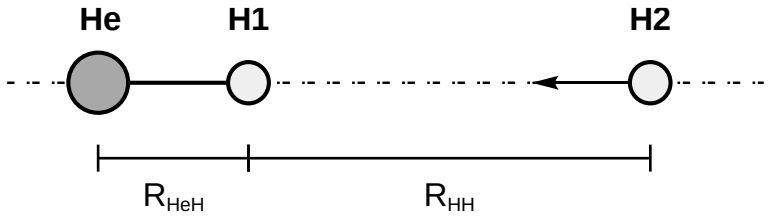
☐	☐	☐
		
☐	☐	☐
		

Teil II: Das Verschwinden von Heliumhydrid

Heliumhydrid spielte für die weitere Entwicklung des Universums eine wichtige Rolle, da es als Mediator für die Bildung von H^{2+} diente, dem Vorläufer von H^2, welches heute das häufigste Molekül des Universums darstellt:

$$HeH^+ + H \rightarrow He + H_2^+ \qquad (1)$$

Ein möglicher Ansatz, diese Reaktion zu untersuchen, ist die Berechnung der potentiellen Energie des Reaktionssystems für alle möglichen relativen Positionen der beteiligten Atome. Dabei hilft die Annahme, dass die Reaktion kollinear verläuft, d. h., dass sich alle Teilchen stets auf einer Geraden befinden. Dann lässt sich das System durch den Abstand der beiden H-Atome, R_{HH}, sowie den Abstand des einen He-Atoms und des anfangs molekular gebundenen H-Atoms, R_{HeH}, eindeutig beschreiben.

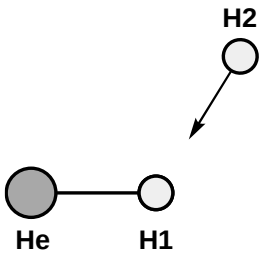


f) *<u>Zeichne</u> auf deinem Antwortbogen für folgende Reaktionen jeweils eine Kombination von Parametern (Längen und/oder Winkel) <u>ein</u>, die die gegenseitige Lage aller Atome eindeutig bestimmt. Hinweis: Kollinearität wird **nicht** angenommen.*

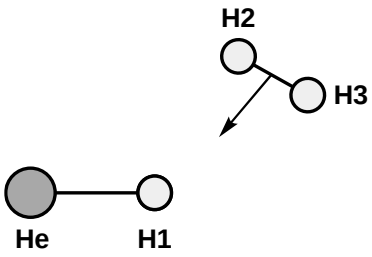
i. $HeH^+ + H \rightarrow He + H_2^+$

ii. $HeH^+ + H_2 \rightarrow He + H_3^+$

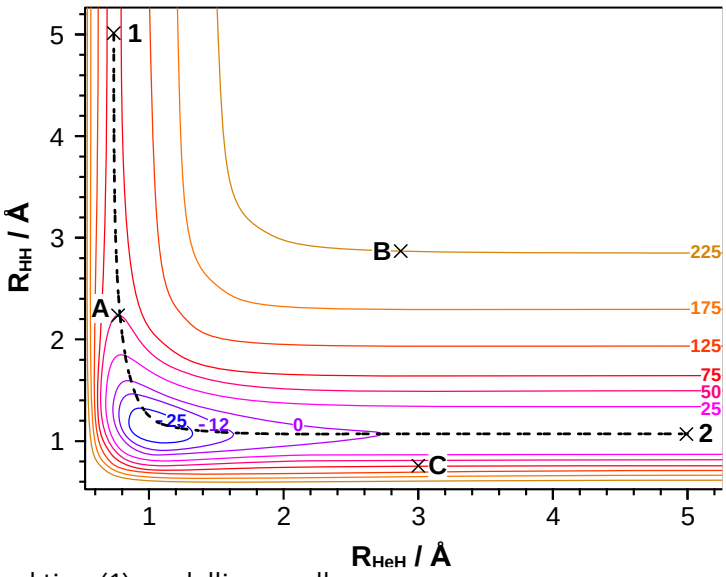
i.



ii.

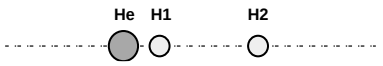
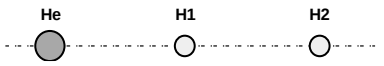


Wenn man nun in einem Koordinatensystem für alle Kombinationen von R_{HH} und R_{HeH} die berechnete potentielle Energie einträgt, erhält man eine sogenannte Potentialhyperfläche. Um diese leichter auswerten zu können, kann sie als Konturkarte dargestellt werden – also wie eine topografische Landkarte. Die Abbildung zeigt die Konturkarte der Potentialhyperfläche von Reaktion (1). Längen sind dabei in Å (10^{-10} m) und Energien auf den Konturlinien in kJ mol^{-1} angegeben. Zudem ist als gestrichelte schwarze Linie ein möglicher Reaktionspfad eingezeichnet, der die Punkte **1** und **2**



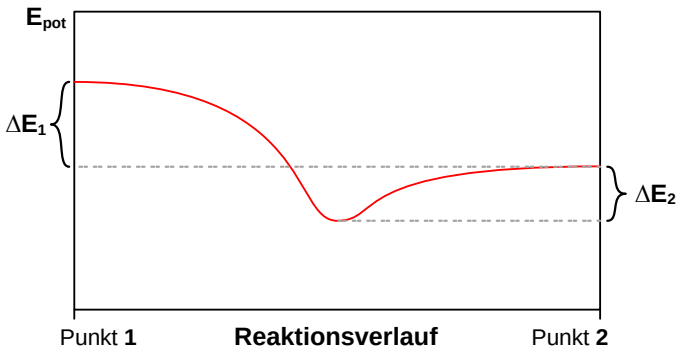
verbindet und die Reaktion (1) modellieren soll.

g) *Auf der abgebildeten Potentialhyperfläche von Reaktion (1) sind zudem drei Punkte **A**, **B** und **C** markiert. Ordne diesen Punkten jeweils eine der Abbildungen auf deinem Antwortbogen zu und gib die potentielle Energie an den drei Punkten an.*

Punkt ___ Energie: _____	 Punkt ___ Energie: _____	 Punkt ___ Energie: _____

h) *Die Punkte **1** und **2** auf der Potentialhyperfläche stellen modellhaft die Zustände vor und nach dem Ablaufen von Reaktion (1), also die Edukte bzw. die Produkte der Reaktion dar. Ordne den Punkten begründet diese beiden Zustände zu.*

Folgt man von Punkt **1** dem eingezeichneten Reaktionspfad und ermittelt für jeden Punkt die potentielle Energie, erhält man folgendes qualitatives Energiediagramm für Reaktion (1):



i) Gib für die Energien ΔE_1 und ΔE_2 jeweils ein möglichst kleines Intervall an, innerhalb dessen die Energien jeweils sicher liegen.

j) Kreuze an, in welchem Intervall die Bindungslänge des H_2^+-Teilchens liegt.

☐	☐	☐	☐	☐
< 0,8 Å	0,8 Å – 1,0 Å	1,0 Å – 1,2 Å	1,2 Å – 1,4 Å	> 1,4 Å

Teil III: Der Nachweis von Heliumhydrid

Das 2019 nachgewiesene HeH^+ befand sich in der Randregion eines planetaren Nebels, wo es durch die Kollision mit freien Elektronen angeregt wird und unter anderem in höhere Rotationszustände übergeht. Die Energiewerte der Rotationszustände eines zweiatomigen Moleküls, dessen Atome die Massen m_1 und m_2 besitzen und dessen Bindungslänge L beträgt, sind gemäß dem Modell des starren Rotators durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 L^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \cdot J \cdot (J+1) = B \cdot J \cdot (J+1)$$

h ist dabei das Plancksche Wirkungsquantum und $J \in \mathbb{N}_0$. B wird als Rotationskonstante bezeichnet.

k) Leite einen möglichst einfachen Ausdruck her, der in Abhängigkeit von J und B die Energiedifferenz ΔE_J des $J \rightarrow J+1$-Rotationsübergangs eines zweiatomigen Moleküls angibt.

l) *Berechne den Wert der Rotationskonstante B für HeH^+. Nimm dabei für Heliumhydrid eine Bindungslänge von 77,2 pm an und gehe vom $^4He^1H^+$-Isotopologen aus. Die zugehörigen Kernmassen betragen m_{He} = 4,0015 u und m_H = 1,0073 u.*

m) *HeH^+ konnte durch seinen $J = 1 \rightarrow J = 0$-Rotationsübergang nachgewiesen werden. Berechne die Wellenlänge des Photons in µm, das bei diesem Rotationsübergang emittiert wird. Falls du l) nicht gelöst hast, verwende $B = 7{,}000 \cdot 10^{-22}$ J als Ersatzwert.*

n) *Gib an, für welche Kombination von Isotopen in HeH^+ die Wellenlänge des beim $J = 1 \rightarrow J = 0$-Rotationsübergang emittierten Photons am kleinsten bzw. am größten ist, wenn man nur von den Isotopen ^1H, ^2H, ^3H, ^3He und ^4He und einem konstanten Bindungsabstand für alle Verbindungen ausgeht.*

Der radioastronomische Nachweis von HeH^+ erfordert Messinstrumente mit hoher Spektralauflösung, da dessen charakteristischer Rotationsübergang mit einem Übergang eines anderen häufigeren Teilchens zusammenfällt, das prominente Spektrallinien bei 149,09 µm und 149,39 µm besitzt. Das spektrale Auflösungsvermögen R eines Spektrometers ist durch folgenden Ausdruck gegeben, wenn bei der Wellenlänge λ der kleinstmögliche Abstand zweier unterscheidbarer Wellenlängen $\Delta\lambda$ beträgt:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

o) *Berechne, welches Auflösungsvermögen ein Spektrometer mindestens besitzen muss, um HeH^+ anhand der betrachteten Spektrallinie eindeutig nachweisen zu können. Gehe dabei davon aus, dass die HeH^+-Spektrallinie exakt bei 149,14 µm liegt.*

Aufgabe 3-16 Mysteriöse Lumineszenz 28 Punkte

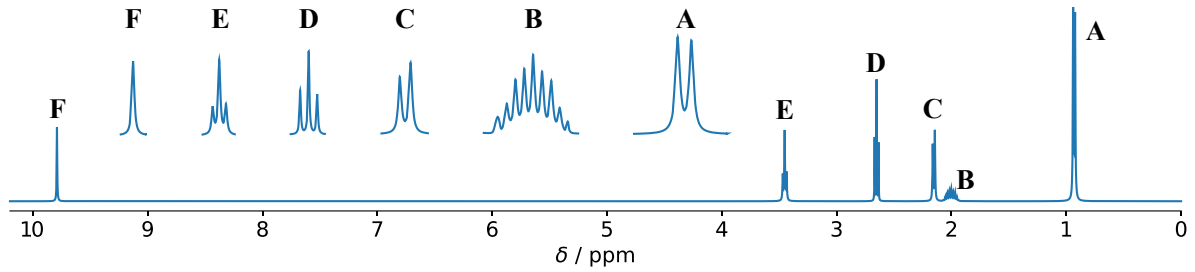
Wenn Lebewesen selbst Licht erzeugen, nennt man diese bioluminezent – Beispiele für solche Lebewesen sind einige Vertreter der Einzeller, Pflanzen, Tiere und Pilze. Sie verwenden verschiedene Reaktionen, um dieses Leuchten zu erzeugen. Ihnen allen gemeinsam ist jedoch, dass sie dafür auf spezielle Moleküle, sogenannte Luciferine, angewiesen sind. In dieser Aufgabe wirst du zwei Vertreter der Luciferine kennenlernen.

Teil A: Erdwurm-Luciferin

Interessanterweise kann bei *Diplocardia Longa*, einer Art von Erdwürmern, Biolumineszenz beobachtet werden. Welchen Zweck diese bei Würmern überhaupt haben könnte, weiß man zwar noch nicht, jedoch konnte Verbindung **A** als Luciferin bei der zugehörigen Biolumineszenzreaktion identifiziert werden. **A** besitzt die Summenformel $C_8H_{15}NO_2$.

*a) Gib die Anzahl der Doppelbindungsäquivalente von Verbindung **A** an.*

Um die Struktur von **A** zu bestimmen, ist dir folgendes idealisiertes ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung in D_2O als Lösungsmittel gegeben:



Außerhalb der gezeigten Bereiche können keine Signale beobachtet werden, die zu Verbindung **A** gehören. Folgende Tabelle gibt zu jedem Signal die chemische Verschiebung und das Integral an.

b) Vervollständige die Tabelle, indem du für jedes Signal ergänzt, um welches Multiplett (z.B. Singulett, Dublett, ...) es sich handelt. Gib zudem an, mit wie vielen H-Atomen das H-Atom, das zum Signal bei δ = 2,00 ppm gehört, koppelt.

δ / ppm	Integral	Multiplett
0,93	6	
2,00	1	Nonett, koppelt mit ___ Protonen
2,15	2	
2,65	2	
3,45	2	
9,79	1	

*c) Bestimme die Anzahl der aciden Protonen in **A**.*

d) Gib an, welchen funktionellen Gruppen die Signale bei δ = 9,79 ppm und δ = 0,93 ppm zuzuordnen sind.

Zudem ist bekannt, dass das ^{13}C-NMR-Spektrum von **A** zwei Signale im Bereich zwischen 180 und 210 ppm besitzt. Bei der vollständigen Hydrolyse von **A** entstehen zwei Verbindungen mit den molaren Massen 102,1 g/mol und 73,1 g/mol.

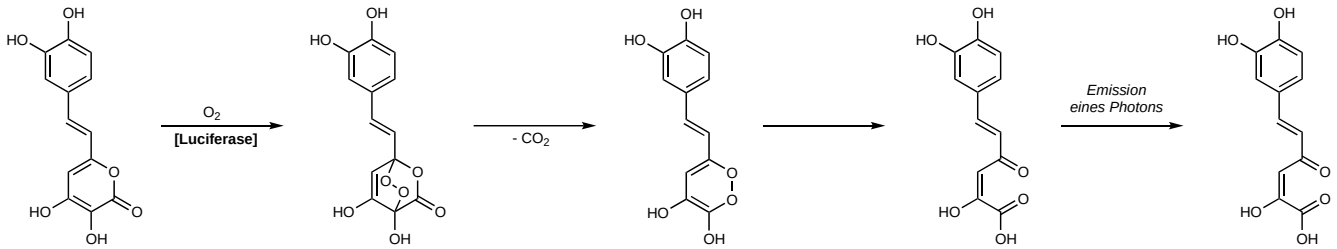
*e) Gib an, wie viele Äquivalente Wasser bei der vollständigen Hydrolyse mit einem Äquivalent **A** reagieren.*

*f) Zeichne die Strukturformel von Verbindung **A** und ordne allen H-Atomen ihre zugehörigen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum zu.*

Hinweis: Das Signal bei δ = 2,65 ppm wäre bei höherer Auflösung ein Triplett von Dubletts.

Teil B: Pilz-Luciferin

Wesentlich weiterverbreitet als leuchtende Regenwürmer sind biolumineszente Pilze. Bei dem Luciferin, das in Pilzen für die Biolumineszenz verantwortlich ist, handelt es sich um ein Derivat von Hispidin (Verbindung **B**), das unter Einfluss des Enzyms Luciferase mit Sauerstoff über mehrere pericyclische Reaktionen zu Verbindung **E** reagiert. **E** entsteht dabei in einem angeregten Zustand, aus dem es durch Emission eines Photons in seinen Grundzustand zurückkehrt.

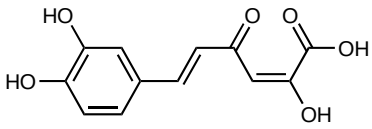


B **C** **D** **E*** **E**

g) *<u>Kreuze</u> für die Reaktionen **B** → **C**, **C** → **D** und **D** → **E*** jeweils <u>an</u>, um welche Art von pericyclischer Reaktion es sich handelt.*

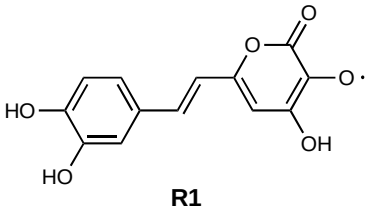
	B* → *C	***C* → *D***	***D* → *E****
Elektrocyclische Reaktion	☐	☐	☐
Cycloaddition / Cycloeliminierung	☐	☐	☐
Sigmatrope Umlagerung	☐	☐	☐

h) *Wird **B** mit $^{18}O_2$ umgesetzt, entsteht isotopenmarkiertes **E'**. <u>Übertrage</u> die Struktur in das Lösungskästchen und <u>markiere</u> in der Struktur von **E'** alle Stellen, an denen sich ^{18}O-Atome befinden können. Gehe dabei davon aus, dass die Reaktion in $H_2{}^{16}O$ als Lösungsmittel abläuft.*

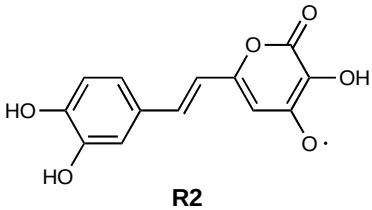


E'

Genauere Untersuchungen des Einflusses von Luciferase auf die Lumineszenzreaktion zeigen, dass **B** zunächst unter Abgabe eines Elektrons und eines Protons zu einem Radikal **R** umgesetzt wird, bevor es mit Sauerstoff reagiert. Folgende beiden Strukturen sind dabei möglich für **R**:



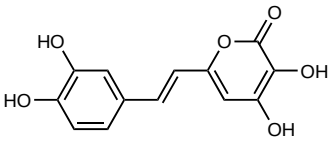
R1



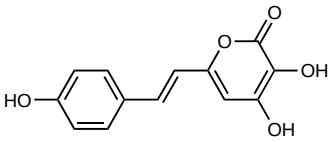
R2

i) *<u>Begründe</u> anhand von aussagekräftigen mesomeren Grenzstrukturen, welche der beiden gezeigten möglichen Strukturen von **R** stabiler ist.*

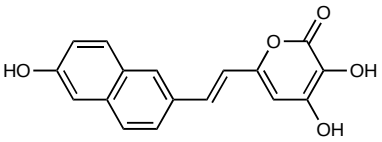
Die Farbe der Pilz-Lumineszenz hängt mit der Wellenlänge des im Schritt **E*** → **E** emittierten Photons zusammen. Um dies genauer zu untersuchen, synthetisierte eine Gruppe von Forschern verschiedene Derivate des Luciferins **B**, darunter die Verbindungen **F** und **G**, und nahmen Emissionsspektren der Lumineszenz der Verbindungen unter Einfluss von Luciferase und Sauerstoff auf.



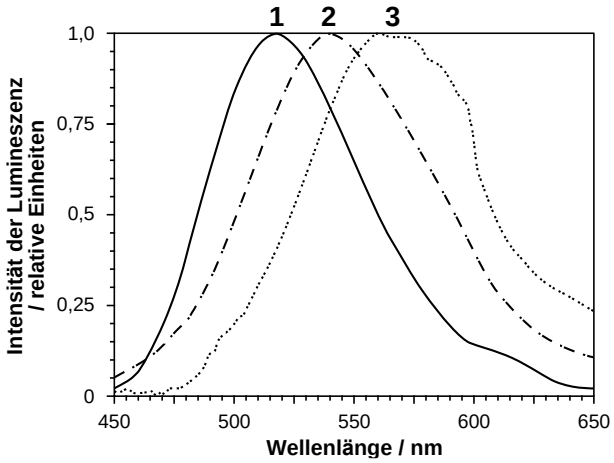
B



F



G

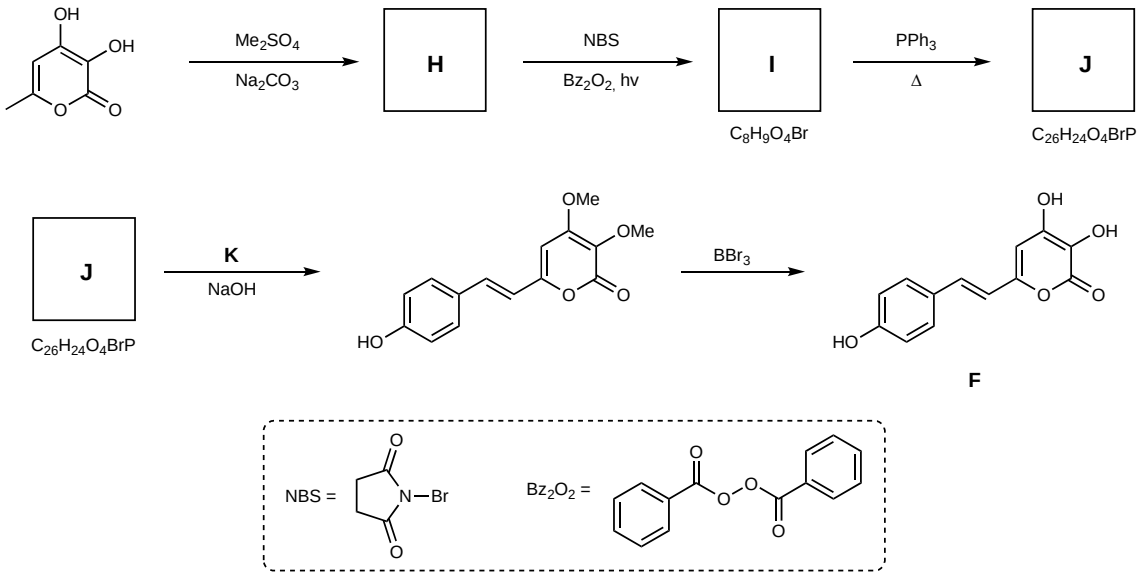


*j) Übertrage die obige Abbildung von Verbindung **B** auf deinen Antwortbogen und umkreise das chromophore π-System.*

*k) Ordne den Luciferinen **B**, **F** und **G** ihre zugehörigen Spektren **1**, **2** und **3** aus dem abgebildeten Diagramm zu und gib für jedes der Spektren an, in welchem Farbton die Lumineszenz erscheint.*

Hinweis: Für diese Verbindungen folgt die Reihenfolge der Lumineszenzmaxima der Reihenfolge der Absorptionsmaxima.

Folgendes Schema zeigt einen Ausschnitt aus der Synthese des künstlichen Luciferins **F**:

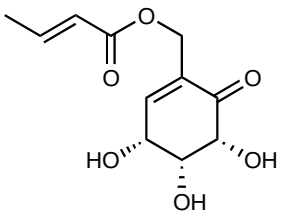


*I) <u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Verbindungen **H**, **I**, **J** und **K**.*

H	**I**
J	**K**

Aufgabe 3-17 Carbonylchemie im Kampf gegen Krebs 29 Punkte

Die Entwicklung von Wirkstoffen zur Behandlung von Krebs ist nach wie vor ein bedeutender Zweig der medizinischen Forschung. Wichtige Ansatzpunkte sind dabei häufig Naturstoffe, die eine antitumorale Aktivität aufweisen. Ein solcher ist COTC, das 1975 erstmals aus Bakterien der Art Streptomyces griesosporeus isoliert wurde und stark cytotoxisch gegenüber menschlichen Tumorzellen ist. Die Abbildung zeigt die Strukturformel von COTC.



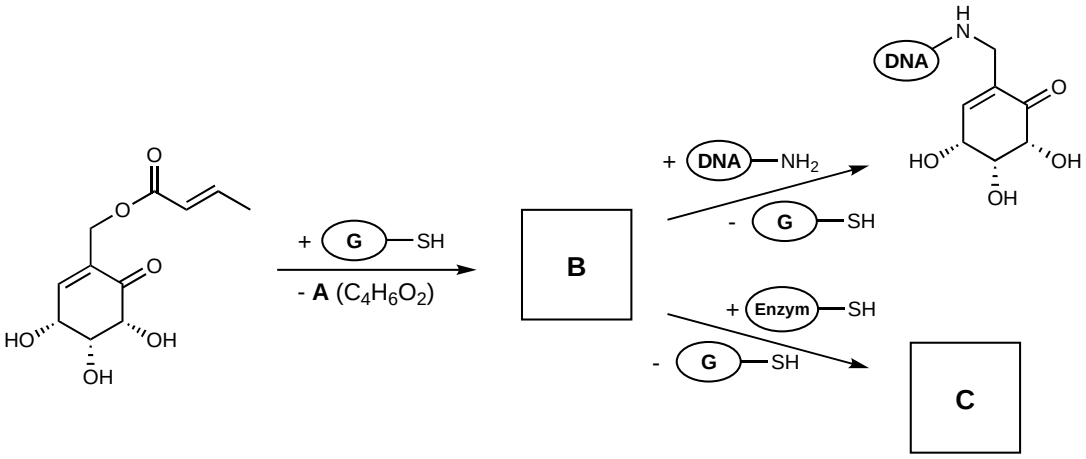
a) *Übertrage die Strukturformel von COTC auf deinen Antwortbogen, markiere alle stereogenen Zentren mit einem Sternchen * und bestimme die absolute Konfiguration eines beliebigen Stereozentrums nach der R/S-Nomenklatur.*

b) *Wofür steht die Abkürzung COTC? Kreuze alle richtigen Antworten an.*

Hinweis: Crotonsäure = trans-Butensäure

☐	1-Crotonyloxymethyl-3,4,5-trihydroxycyclohex-1-enon
☐	2-Crotonyloxymethyl-4,5,6-trihydroxycyclohex-2-enon
☐	1-Crotonyloxymethyl-3,4,5-trihydroxycyclohex-2-enon
☐	2-Crotonyloxymethyl-4,5,6-trihydroxycyclohex-1-enon

Die antitumoralen Eigenschaften von COTC sind vermutlich auf Wechselwirkungen mit dem Biomolekül Glutathion zurückzuführen, das in Krebszellen in erhöhter Konzentration vorkommt und für das Entgiftungssystem der Zellen relevant ist. Eine zentrale Rolle im Wirkungsmechanismus spielt dabei eine Thiol-Gruppe in Glutathion, welches daher folgend als G-SH abgekürzt wird.

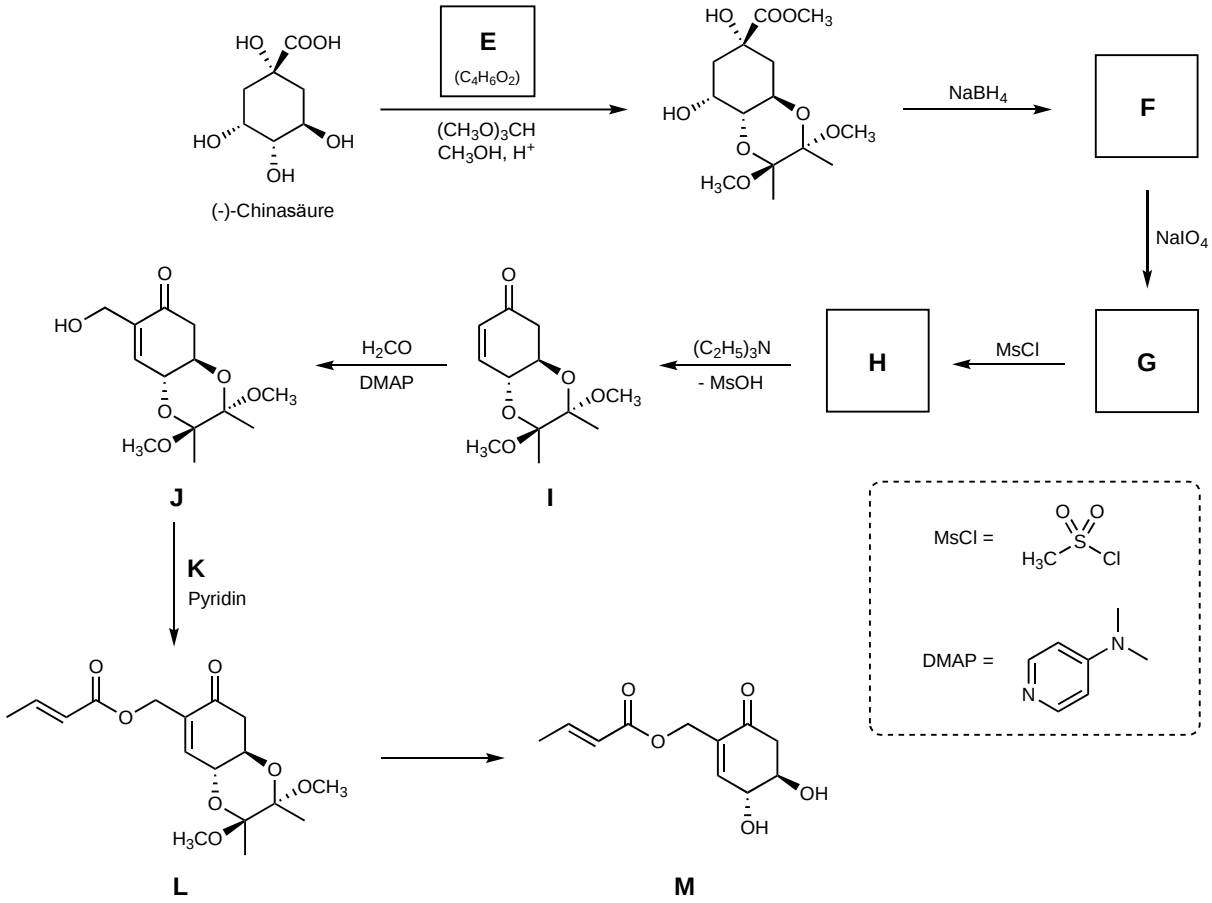


COTC reagiert zunächst mit Glutathion zu einem Intermediat B, das ein äußerst reaktives Alkylierungsmittel darstellt und mit vielen Zellbestandteilen wie Thiolgruppen in Enzymen oder Aminogruppen in DNA reagiert und diese so inaktiviert.

c) *<u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C**. Verwende dabei dieselbe Schreibweise für die vorkommenden Biomoleküle wie in der Abbildung.*

A	**B**
C	

Um genauer zu erforschen, welche Faktoren die antitumorale Aktivität von COTC beeinflussen, haben Wissenschaftler bereits eine Reihe von Derivaten der Verbindung synthetisiert. Eines davon ist Verbindung **M**, die ausgehend von dem chiralen Naturstoff (–)-Chinasäure dargestellt werden kann.



Im ersten Schritt der Synthese werden zwei der Hydroxygruppen in Chinasäure geschützt.

d) Wie heißt die funktionelle Gruppe, durch die die betroffenen Hydroxygruppen geschützt werden? Kreuze alle richtigen Antworten an.

☐	☐	☐	☐	☐
Halbacetal	Acetal	Halbketal	Ketal	Ester

*e) Zeichne die Strukturformeln der Verbindungen **E**, **F**, **G** und **H**.*

E	**F**
G	**H**

*f) Zeichne die Strukturformel eines sinnvollen Reagenzes **K** für die Umsetzung **J** → **L**.*

K

*g) Welche Reagenzien sind geeignet für die Umsetzung **L** → **M**? Kreuze alle richtigen Antworten an.*

☐	☐	☐	☐	☐
OH^-, H_2O	H_3O^+, H_2O	H_2SO_4 (konz.)	NaH	$LiAlH_4$

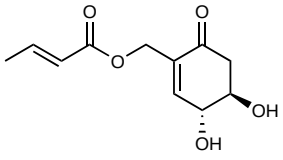
Im Schritt **I** → **J** reagiert zunächst der Katalysator DMAP mit **I**, wobei ein Intermediat entsteht, das schließlich mit Formaldehyd reagiert.

*h) Schlage einen Reaktionsmechanismus für den Schritt **I** → **J** vor.*

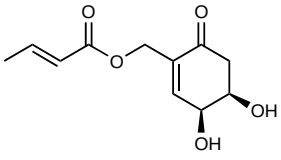
In dieser Synthese kann man die Stereochemie des Produkts leicht modifizieren. So führt etwa die Verwendung von (+)-Chinasäure, dem Enantiomer von (–)-Chinasäure, als Edukt bei sonst unverändertem Vorgehen zum Produkt **N**. Verwendet man (ausgehend von (–)-Chinasäure) im ersten Schritt statt **E** Cyclohexanon als Schutzgruppe für die Hydroxygruppen, so kehrt sich die Stereoselektivität um und die beiden cis-ständigen benachbarten Hydroxygruppen werden geschützt. Führt man ab dann die Synthese wie gezeigt durch, erhält man das Produkt **O**. **N** und **O** unterscheiden sich nur durch ihre Stereochemie von **M**.

i) Zeichne die Strukturformel von (+)-Chinasäure.

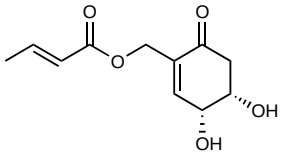
Folgend sind die vier Stereoisomere **M1** – **M4** von **M** gegeben.



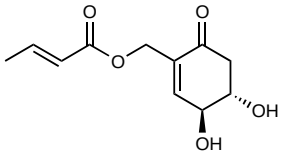
M1



M2



M3



M4

*j) Kreuze an, bei welchem der Stereoisomere **M1** – **M4** es sich um Verbindung **N** bzw. **O** handelt.*

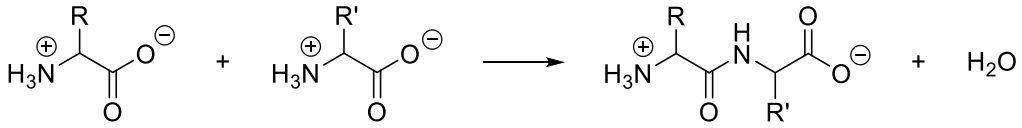
	M1	**M2**	**M3**	**M4**
Verbindung **N**	☐	☐	☐	☐
Verbindung **O**	☐	☐	☐	☐

*k) Kreuze an, in welchem stereochemischen Verhältnis die jeweils genannten Stereoisomere von **M** stehen.*

	M1 und **M2**	**M1** und **M3**	**M1** und **M4**	**M2** und **M3**	**M2** und **M4**	**M3** und **M4**
Enantiomere	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Diastereomere	☐	☐	☐	☐	☐	☐

Aufgabe 3-18 Aus passiv wird aggressiv – Aktivierung der Carboxylgruppe 35 Punkte

Die Ausbildung von Peptidbindungen ist eine zentrale Reaktion in jedem Organismus. Sie ist einerseits zur Synthese von Proteinen wichtig, die im Ribosom stattfindet, wobei die Sequenz des Proteins durch eine mRNA codiert wird. Es gibt aber auch kleine Peptide, die als Toxine oder Antibiotika aktiv sind. Diese werden von nichtribosomalen Peptidsynthetasen gebildet, wobei keine mRNA notwendig ist. Neben den biogenen Aminosäuren werden häufig auch andere organische Moleküle mit eingebaut. Wir widmen uns zuerst der Peptidbindungsknüpfung zwischen zwei α-Aminosäuren:

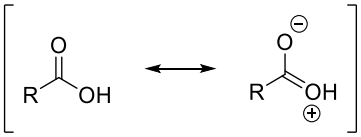
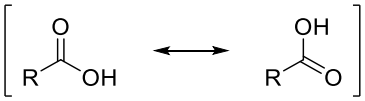


a) <u>Wähle</u> die korrekte Benennung für die gezeigte Reaktion <u>aus</u>:

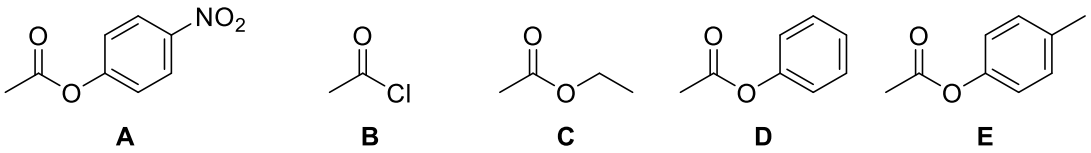
I	Koalition	☐
II	Kondensation	☐
III	Sublimation	☐
IV	Epimerisierung	☐

Die gezeigte Reaktion läuft so nicht spontan ab. Die Carboxylgruppe muss vorher aktiviert werden.

b) <u>Wähle</u> die korrekte(n) Erklärung(en) für die geringe Reaktivität der Carboxylgruppe <u>aus</u>.

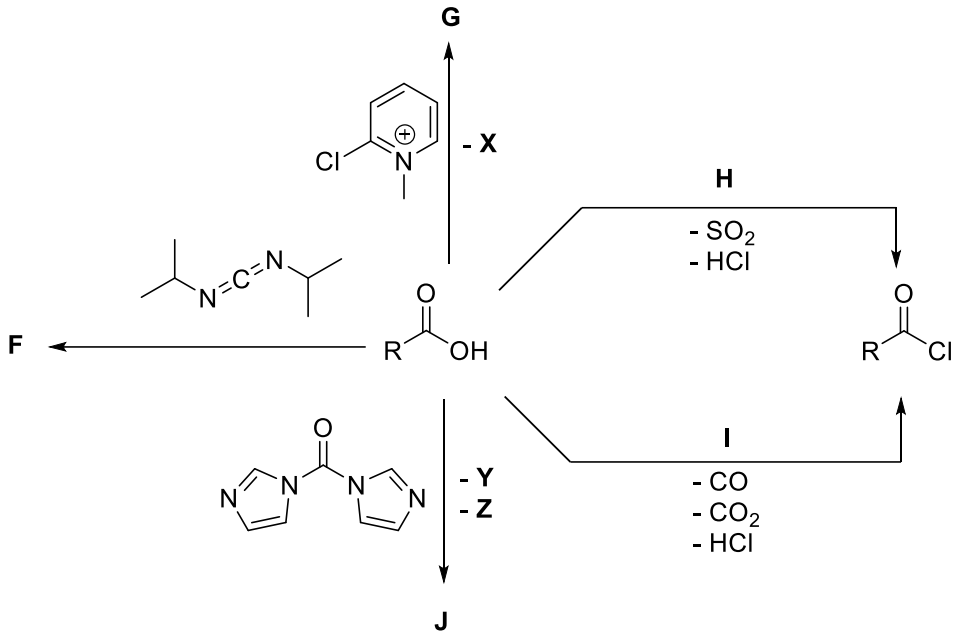
I	Die Carboxylgruppe ist durch Mesomerie stabilisiert. Es existieren zwei Grenzstrukturen: 	☐
II	Die Carboxylgruppe ist durch Mesomerie stabilisiert. Es existieren zwei Grenzstrukturen: 	☐
III	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den -I-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐
IV	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den +I-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐
V	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den -M-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐
VI	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den +M-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐

c) Ordne die folgenden Carbonsäurederivate nach ihrer Reaktivität.



A **B** **C** **D** **E**

Im Labor gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, aktivierte Carbonsäurespezies zu synthetisieren.



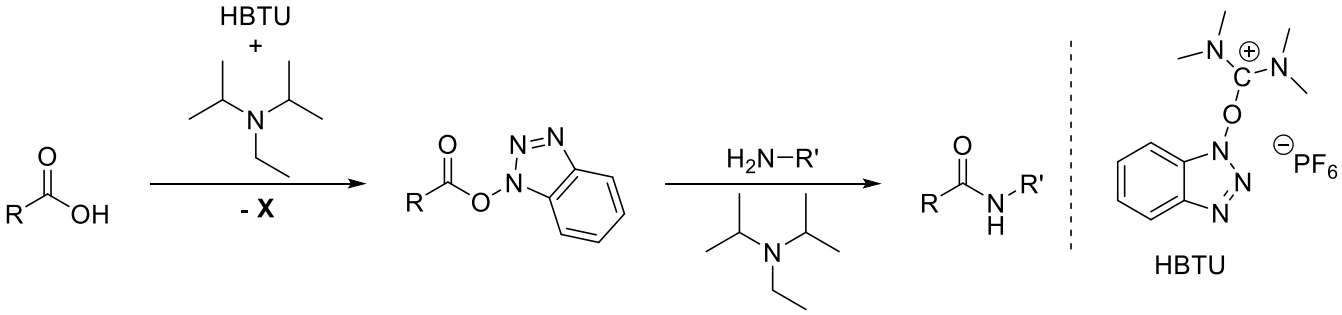
*d) Gib die Strukturformeln von **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **X**, **Y** und **Z** an.*

*Hinweis: **X** und **Y** sind Gase, **Z** ist ein Heterocyclus.*

F	G
H	I

J	X
Y	Z

Eine beliebte Klasse von Aktivierungsreagenzien sind Uroniumsalze (z.B. HBTU). Bei der Reaktion muss beachtet werden, dass das Nukleophil (in diesem Fall das primäre Amin) erst hinzugegeben wird, wenn HBTU vollständig mit der Carbonsäure reagiert hat.



e) Erkläre diesen Befund mithilfe mechanistischer Betrachtungen. Gehe dazu schrittweise vor:

i. Skizziere zuerst den Mechanismus der Aktivierung der Carbonsäure mit HBTU.

ii. Skizziere den Mechanismus der Reaktion der aktivierten Carbonsäure mit dem Amin, welche zur Ausbildung der Peptidbindung führt.

iii. Skizziere den Mechanismus der Nebenreaktion die zwischen dem Amin und HBTU stattfinden kann.

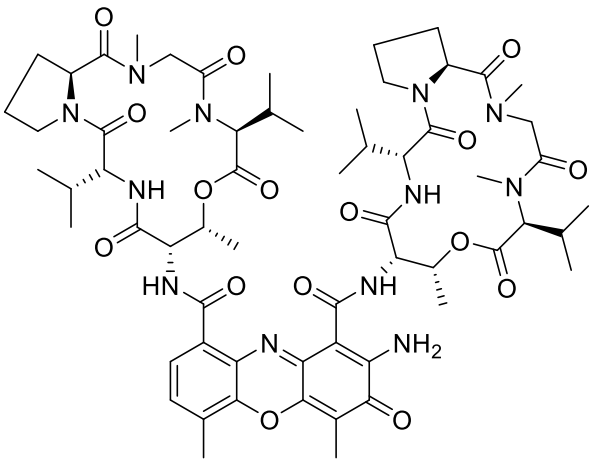
*Hinweise: Die Triebkraft der Reaktion zwischen HBTU und der Carbonsäure ist die Bildung eines stabilen Harnstoffderivats **X**. Bei der Nebenreaktion entsteht nicht das Harnstoffderivat, aber eine Verbindung, die strukturell ähnlich ist.*

i) Aktivierung mit HBTU:

ii) Ausbildung der Peptidbindung:

iii) Nebenreaktion mit HBTU:

Ein Beispiel für ein nicht ribosomales Peptid ist das Zytostatikum Actinomycin D, welches von Streptomyces parvulus gebildet wird. Es enthält neben α-Aminosäuren auch andere Bausteine.



Actinomycin D

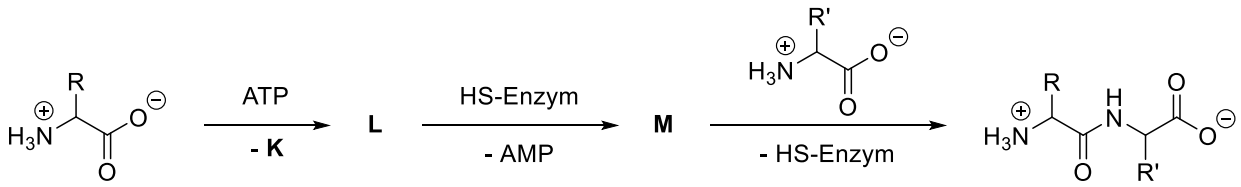
f) <u>Zeichne</u> die Strukturformeln der α-Aminosäuren, die in Actinomycin D vorkommen. Achte auf die korrekte Darstellung der Stereochemie.

Bei der nicht ribosomalen Peptidsynthese werden die Carboxylgruppen als Thioester aktiviert, im Gegensatz zur Proteinbiosynthese, bei der Ester verwendet werden.

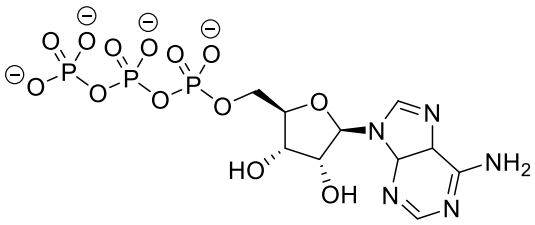
g) Wähle die korrekte(n) Aussag(en) über Ester und Thioester aus.

I	Schwefel hat eine geringere Elektronegativität als Sauerstoff. Damit ist die C-O Bindung im Ester stärker polarisiert und Ester sind somit reaktiver als Thioester.	☐
II	Schwefel hat einen schwächeren –I Effekt als Sauerstoff, wodurch das Carbonyl-C schwächer positiv geladen ist. Ester können dadurch leichter nukleophil angegriffen werden.	☐
III	Schwefel steht eine Periode tiefer als Sauerstoff und besitzt damit deutlich größere Valenzorbitale mit vielen Elektronen, welche das Carbonyl-C vor ebenfalls negativen bzw. negativ polarisierten Nukleophilen abschirmen, wodurch Ester reaktiver sind als Thioester.	☐
IV	Schwefel steht eine Periode tiefer als Sauerstoff und hat damit deutlich größere Valenzorbitale, welche schlechter mit den kleineren Orbitalen des Carbonyl-C überlappen können, wodurch die Mesomeriestabilisierung bei Estern deutlich besser ausgeprägt ist. Thioester sind damit reaktiver.	☐
V	Schwefel steht eine Periode tiefer als Sauerstoff und hat damit deutlich größere Valenzorbitale. Die negative Ladung im Thiolat ist damit über einen größeren Bereich verteilt als bei Alkoholaten und damit besser stabilisiert. Thiolate sind bessere Abgangsgruppen als Alkoholate.	☐
VI	Die C-S Bindung hat eine geringere mittlere Bindungsenergie als die C-O Bindung. Dadurch lässt sich eine C-S Bindung leichter spalten und Thioester werden deshalb leichter nukleophil angegriffen als Ester.	☐

Im Folgenden ist die nichtribosomale Synthese eines Dipeptids dargestellt.



ATP:



*h) Gib die Strukturformeln von **K**, **L** und **M** an.*

*Hinweis: **K** ist ein anorganisches Molekül.*

K	**M**
L	

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung zur 2. Klausur der dritten Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Name, Vorname: _____

Schülercode: _____

Bundesland: _____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	240 min.
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte!
Atommassen	Benutze nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird gewertet!
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

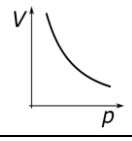
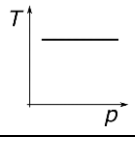
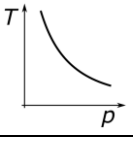
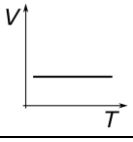
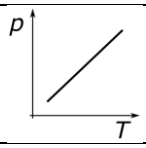
Aufgabe 3-11 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuze die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Metalle löst sich in konzentrierter Salpetersäure?

☐	☐	X	☐	X
Au	Cr	Ag	Al	Zn

b) Welche der folgenden Kurven stellt eine Isochore eines idealen Gases dar?

☐	☐	☐	X	X
				

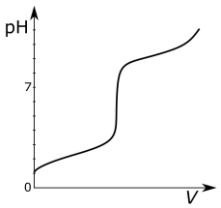
c) Welche dieser Verbindungen ist aromatisch?

X	☐	X	☐	☐

d) Ein Rundkolben mit Toluen (110 °C, 40 g, c = 157,1 J mol^{-1} K^{-1}) wird in ein Wasserbad (293 K, 200 mL, c = 75,2 J mol^{-1} K^{-1}) gestellt. Was ist die Mischungstemperatur, wenn die Wärme des Kolbens und Wärmetausch mit der Umgebung vernachlässigt werden?

☐	X	☐	☐	☐
307,5 K	26,8 °C	21,2 °C	42,3 °C	327,1 K

e) Welches ist ein pK$_s$-Wert von Glycin, der sich aus der rechts abgebildeten Titrationskurve ergibt?

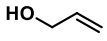
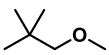
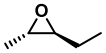


☐	X	☐	☐	X
1,2	2,3	5,9	8,5	9,6

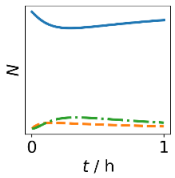
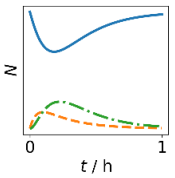
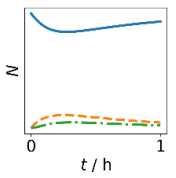
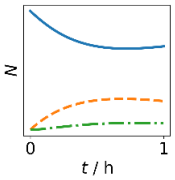
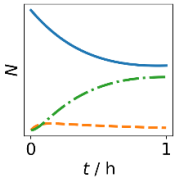
f) Welche dieser Einheiten gibt eine Energie an?

X	☐	☐	X	☐
N m	bar cm^{-1}	kg m s^{-1}	kPa L	N s^{-2}

g) In welcher Verbindung liegen Protonen in fünf unterschiedlichen chemisch äquivalenten Umgebungen vor?

X	☐	☐	☐	X
				

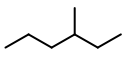
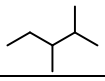
h) Blei-211 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 36,1 min zu Bismut-211, das mit einer Halbwertszeit von 2,14 min zu Thallium-207 zerfällt, das mit einer Halbwertszeit von 4,77 min zu stabilem Blei-207 zerfällt. Welches Diagramm zeigt die Atomzahlen der drei Elemente in der ersten Stunde des Zerfalls einer Probe von Blei-211?

X	☐	☐	☐	☐
				

i) Welches dieser Ionen hat eine lineare Struktur?

☐	☐	X	☐	X
H_2F^+	NH_2^+	SCN^-	NO_2^-	I_3^-

j) Welches der folgenden Isomere von Heptan ist chiral?

X	☐	X	☐	☐
				

Aufgabe 3-12 Nicht nur sauber, sondern Förderver-rein 28,5 Punkte

Moderne Waschmittel zeichnen sich durch das Zusammenspiel zahlreicher chemischer Substanzen aus. Das Waschergebnis wird zusammen mit der Umweltverträglichkeit ständig verbessert.

Ein zentraler Bestandteil von Waschmitteln sind Enthärter, die bei Waschwasser mit hoher Härte für ein optimales Ergebnis benötigt werden. Bei hohen Wassertemperaturen kommt es ohne sie zum Niederschlag von Magnesium- und Calciumcarbonat (Magnesia und Kalk), wobei sich die entsprechenden Hydrogencarbonate zersetzen. Beide Stoffe setzen sich auf Textilien ab und lassen die Farben verblassen.

a) *Gib die Reaktionsgleichung für die Bildung von Kalk aus Hydrogencarbonat an („Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht"). Begründe, warum sich trotz der Gleichgewichtsreaktion aus hartem Wasser bei Laborbedingungen (d. h. offenes System, isobar) irreversibel Kalk abscheidet.*

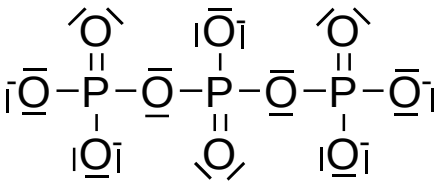
$Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l)$

Gelöstes Kohlenstoffdioxid entweicht als Gas in die Atmosphäre. Die Reaktion ist größtenteils irreversibel.

Dass ein Feststoff ausfällt, reicht nicht als Begründung.

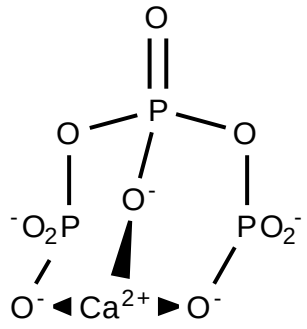
Bis in die 1980er Jahre wurden Waschmitteln Phosphate als Enthärter zugesetzt. Eines der am häufigsten eingesetzten Phosphate war $Na_5P_3O_{10}$.

b) *Zeichne die Lewis-Strukturformel des $P_3O_{10}{}^{5-}$-Anions.*



c) *Zeichne, wie $P_3O_{10}{}^{5-}$ das Kation Ca^{2+} koordiniert. Begründe mithilfe geeigneter chemischer Prinzipien, warum sich $Na_5P_3O_{10}$ gut zur Wasserenthärtung eignet.*

Koordination an Kation Ca^{2+}:



Begründung:
Man möchte das Wasser beim Wäschewaschen enthärten, damit keine Kalkablagerungen der Waschmaschine schaden. Das Triphosphat-Anion bildet einen Chelatkomplex mit Ca^{2+}. Chelatkomplexe sind besonders stabil, weil sich durch die freiwerdenden Koordinationspartner (hier: Hydrathülle) die Entropie erhöht (thermodyn. Erklärung). Außerdem wird durch die räumliche Nähe die Koordination der zweiten Koordinationsstelle nach der Koordination der ersten Stelle bevorzugt (kinet. Erklärung). Durch die Chelatisierung wird die Konzentration an verfügbaren Ca^{2+}-Ionen verringert, damit wird das Löslichkeitsprodukt von $CaCO_3$ nicht mehr überschritten.
Es handelt sich um einen gut wasserlöslichen (geladenen/polaren) Komplex, der mit dem Waschwasser entfernt wird. Ansonsten würde er wie ein Kalkschleier auf den Fasern haften.

Aus Umweltschutzgründen werden heute in Haushaltswaschmitteln so gut wie keine Phosphate mehr eingesetzt. Stattdessen kommen Zeolithe zum Einsatz.

d) Gib die Summenformeln der beiden Oxide, aus denen Zeolithe im Wesentlichen aufgebaut sind, an. Begründe, warum Phosphate schlechter für die Umwelt sind als Zeolithe.

Oxide:

Al_2O_3 und SiO_2

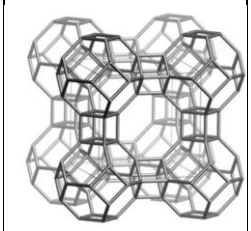
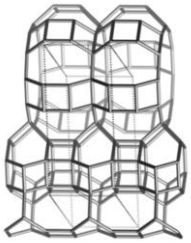
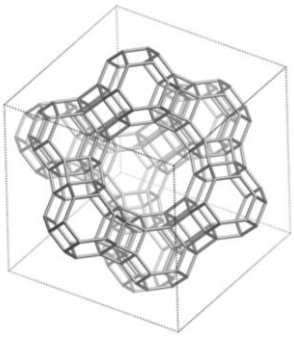
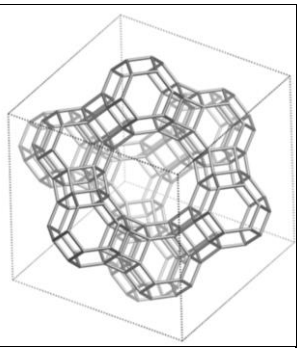
Begründung:

Phosphate führen zur Überdüngung von Gewässern, die dadurch „umkippen“ (Eutrophierung). In der Folge sterben die meisten Organismen. Zeolithe dagegen werden zu weitestgehend biologisch inerten Mineralien abgebaut.

e) *Beschreibe den Aufbau der Gerüststruktur von Zeolithen und begründe chemisch, warum sich Zeolithe gut zur Wasserenthärtung eignen.*

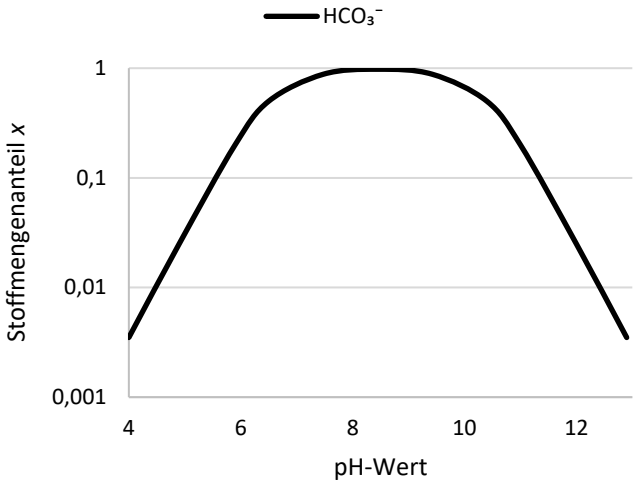
Die Zeolithstruktur besteht aus einem Gerüst aus SiO_4-Tetraedern, die wiederum untereinander zu komplexeren Strukturen (Käfige) verknüpft sind. Ein gewisser Anteil der Si^{4+}-Ionen ist durch Al^{3+}-Ionen ersetzt, ohne dass sich die tetraedrische Koordinationsumgebung ändert. Daher tragen Zeolithe formal eine negative Ladung, die durch Kationen in den Poren ausgeglichen wird. Dies sind üblicherweise Alkali-Ionen. Aus entropischen/thermodynamischen Gründen werden die einwertigen Ionen durch höherwertige Ionen (also Na^+ durch Ca^{2+}) ausgetauscht, sobald sie verfügbar sind. Durch die Lokalisation der Ionen in den Kanälen werden die Ca^{2+}-Ionen mit dem Zeolithgerüst aus dem Waschwasser entfernt. (Zeolith A, meist kolloidal eingesetzt)

f) *Sortiere die in der Abbildung gezeigten Zeolithe aufsteigend nach ihrer Ionenaustauschkapazität. Trage dazu in der Tabelle die Ziffer 1 = geringste Ionenaustauschkapazität bis 4 = höchste Ionenaustauschkapazität ein.*

			
Zeolith A $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$ Porenöffnung: 4,2 Å	Zeolith L $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$ Porenöffnung: 7,1 Å	Zeolith X $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384}$ Porenöffnung: 7,4 Å	Zeolith Y $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384}$ Porenöffnung: 7,4 Å
4	**1**	**3**	**2**

zur Info: Si:Al-Verhältnisse 3,00; 2,43; 1,23; 1,00

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aus Aufgabenteil a) hängt stark vom pH-Wert ab. In untenstehendem Diagramm siehst du den Verlauf des Stoffmengenanteils von HCO_3^- (an der Gesamtstoffmenge aller Kohlensäure-Spezies) in Abhängigkeit des pH-Werts.



Hinweis: Die pKs-Werte für die erste bzw. zweite Dissoziationsstufe von Kohlensäure betragen $pK_{S1} = 6{,}5$ bzw. $pK_{S2} = 10{,}4$. Da das Gleichgewicht

$$CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

sehr weit auf der linken Seite liegt (und damit kaum „freie" Kohlensäure vorliegt), musst du im Folgenden mit den drei Protolysestufen CO_2, HCO_{3-} und CO_3^{2-} rechnen. Der hier angegebene pK_{S1} berücksichtigt das Gleichgewicht bereits.

g) Bestimme rechnerisch die pH-Werte für die Schnittpunkte der Kurven folgender Spezies in obenstehendem Diagramm:

i. H_2CO_3 und HCO_{3-}
ii. HCO_3^- und CO_3^{2-}
iii. CO_2 und CO_3^{2-}

Der Übersicht halber wird mit $c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) + c(CO_2) = 1\ \text{mol L}^{-1}$ gerechnet, sodass die Zahlenwerte der Konzentrationen den Zahlenwerten der Stoffmengenanteile entsprechen.

i. Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_{S1} + \log_{10}\left(\frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_2)}\right) = \text{p}K_{S1} = 6{,}5$$

ii. Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_{S2} + \log_{10}\left(\frac{c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}\right) = \text{p}K_{S2} = 10{,}4$$

iii.

$$K_1 = \frac{c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{c(\mathrm{CO_2})};\ K_2 = \frac{c(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{c(\mathrm{HCO_3^-})}$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{c(\mathrm{CO_3^{2-}}) \cdot c^2(\mathrm{H^+})}{c(\mathrm{CO_2})}$$

Gesucht ist der Punkt $c(\mathrm{CO_2}) = c(\mathrm{CO_3^{2-}})$, damit:

$$K_1 \cdot K_2 = c^2(\mathrm{H^+})$$

$$c(\mathrm{H^+}) = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

$$\mathrm{pH} = -\log_{10}\left(c(\mathrm{H^+})\right) = -\log_{10}\left(\sqrt{K_1 \cdot K_2}\right) = -\log_{10}\left((K_1 \cdot K_2)^{\frac{1}{2}}\right)$$

$$\mathrm{pH} = -\frac{1}{2}\log_{10}(K_1 \cdot K_2) = \frac{1}{2}(-\log_{10}(K_1) - \log_{10}(K_2)) = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_{S1} + \mathrm{p}K_{S2})$$

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(6{,}5 + 10{,}4) = 8{,}45 \approx 8{,}5$$

h) Bestimme rechnerisch die Stoffmengenanteile von CO_3^{2-}, HCO_3^- und CO_2 am Schnittpunkt der Kurven von CO_3^{2-} und CO_2 (d. h. am Punkt iii. aus dem vorherigen Aufgabenteil). Solltest du Aufgabe g) nicht gelöst haben, schätze den Schnittpunkt (mit Begründung!) sinnvoll ab.

$$K_1 = \frac{c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot c(\mathrm{H^+})}{c(\mathrm{CO_2})};\ c(\mathrm{H^+}) = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

$$K_1 = \frac{c(\mathrm{HCO_3^-}) \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_2}}{c(\mathrm{CO_2})}$$

$$\frac{c(\mathrm{HCO_3^-})}{c(\mathrm{CO_2})} = \frac{K_1}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \sqrt{\frac{10^{-6.5}}{10^{-10.4}}} \approx 89{,}125$$

Aus der Betrachtung $c(\mathrm{CO_3^{2-}}) + c(\mathrm{HCO_3^-}) + c(\mathrm{CO_2}) = 1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$ folgt:

$$\frac{c(\mathrm{HCO_3^-})}{c(\mathrm{CO_2})} = \frac{1\ \mathrm{mol\ L^{-1}} - c(\mathrm{H_2CO_3}) - c(\mathrm{CO_3^{2-}})}{c(\mathrm{CO_2})} = \frac{1\ \mathrm{mol\ L^{-1}} - 2c(\mathrm{CO_2})}{c(\mathrm{CO_2})} = c^{-1}(\mathrm{CO_2}) \cdot 1\ \mathrm{mol\ L^{-1}} - 2$$

$$\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = c^{-1}(\mathrm{CO_2}) \cdot 1\ \mathrm{mol\ L^{-1}} - 2$$

$$c(\mathrm{H_2CO_3}) = \frac{1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}}{2 + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} = 0{,}0110\ \mathrm{mol\ L^{-1}} = c(\mathrm{CO_3^{2-}})$$

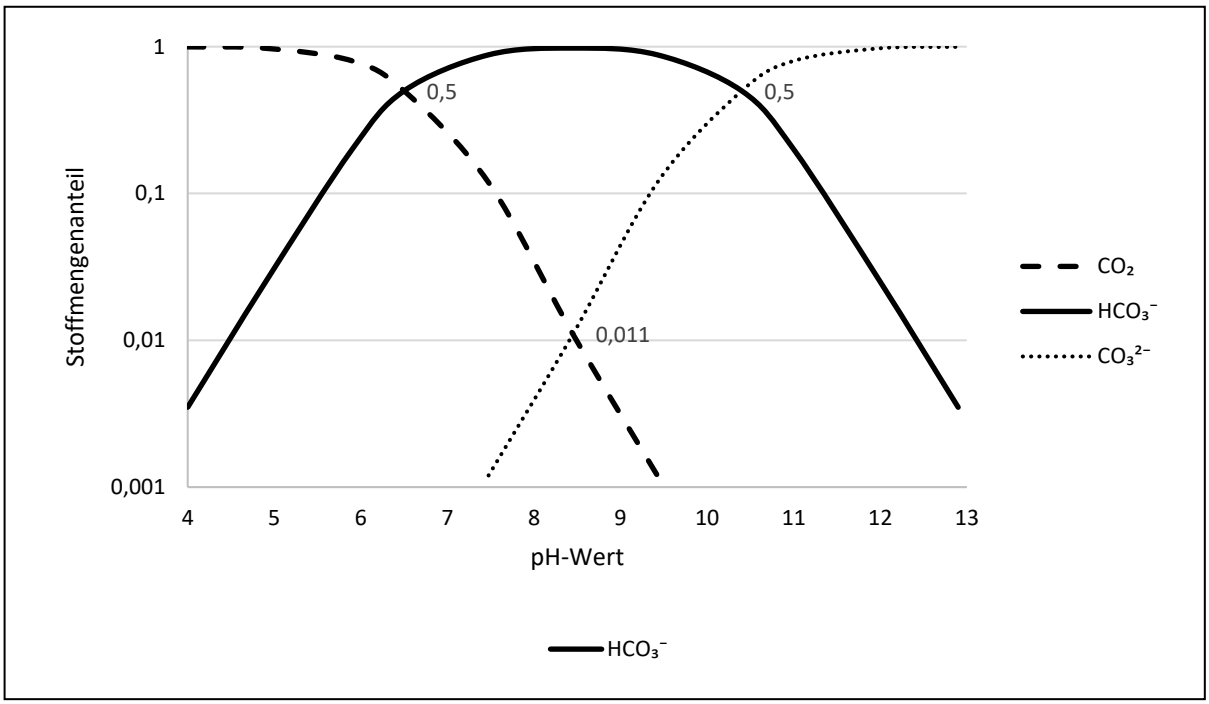
$$c(\mathrm{HCO_3^-}) = 1\ \mathrm{mol\ L^{-1}} - 2c(\mathrm{CO_2}) = 0{,}978\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

$$x(\mathrm{CO_2}) = x(\mathrm{CO_3^{2-}}) = \frac{0{,}0110\ \mathrm{mol\ L^{-1}}}{1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}} = 0{,}0110,\ \mathrm{HCO_3^-}\ \text{analog}$$

(Der vorletzte Schritt kann mithilfe der Annahme $c(\mathrm{HCO_3^-}) > c(\mathrm{CO_2})$ und damit $\frac{c(\mathrm{HCO_3^-})}{c(\mathrm{CO_2})} \approx \frac{1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}}{c(\mathrm{CO_2})}$ verkürzt werden, führt aber – je nach Rundung – zu einem numerischen Fehler.

Sinnvolle Abschätzung: der Schnittpunkt liegt beim Maximum der HCO_3^- Kurve und damit etwa bei 8,5

i) <u>Ergänze</u> im Diagramm (identisch zu dem auf Seite 149) die Stoffmengenanteile von CO_3^{2-} und CO_2. Solltest du die beiden vorherigen Aufgabenteile nicht gelöst haben, schätze die Schnittpunkte sinnvoll ab.



Aufgabe 3-13 Bronze, Silber und Gold hab' ich nie gewollt, ich will nur eins, nur Messing — 36 Punkte

Die Münzmetalle Gold, Silber und Kupfer bilden zusammen mit Röntgenium die Gruppe 11 im Periodensystem, in der die Elemente über eine abgeschlossene d-Unterschale verfügen.

a) *Gib für Gold, Silber und Kupfer jeweils die Elektronenkonfiguration an. Hinweis: Vollständig besetzte Schalen können mit der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Edelgases abgekürzt werden.*

Gold: [Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^{1}$

Silber: [Kr] $4d^{10}\ 5s^{1}$

Kupfer: [Ar] $3d^{10}\ 4s^{1}$

In Verbindungen treten die Münzmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen auf, einige ihrer Salze sind gut in Wasser löslich. Standardreduktionspotentiale der Elemente sind im Folgenden tabelliert:

$Cu^{2+}|Cu^{+}$	0,159 V
$Cu^{+}|Cu$	0,520 V
$Ag^{2+}|Ag^{+}$	1,980 V
$Ag^{+}|Ag$	0,780 V

b) *Begründe anhand der Reduktionspotentiale, ob wässrige Lösungen von Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen stabil sind, indem du entsprechende Reaktionsgleichungen aufstellst.*

Kupfer(I)-Salze sind in wässriger Lösung nicht stabil, da die Disproportionierung exergon ist:

$Cu^{+} \rightarrow Cu$	E = 0,520 V
$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+}$	E = –0,159 V
$2\ Cu^{+} \rightarrow Cu + Cu^{2+}$	$\Delta E = 0{,}361\ V > 0$

Silber(I)-Salze sind dagegen in wässriger Lösung stabil, da die Disproportionierung endergon ist:

$Ag^{+} \rightarrow Ag$	E = 0,780 V
$Ag^{+} \rightarrow Ag^{2+}$	E = –1,980 V
$2\ Ag^{+} \rightarrow Ag + Ag^{2+}$	$\Delta E = -1{,}200\ V < 0$

Das schwerere Homolog Röntgenium wurde zuerst 1994 in Darmstadt erzeugt. In einem Teilchenbeschleuniger wurde Bismut (Bi ist ein Reinelement) mit Atomen eines anderen Elements beschossen. Bei der Kernfusion entstanden einige Atome Röntgenium-272 sowie gleichviele Neutronen.

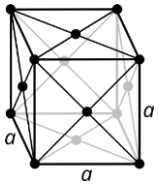
c) Stelle eine vollständige Reaktionsgleichung der Kernreaktion unter Verwendung aller Ordnungs- und Massenzahlen auf.

Natürliches Bismut ist ^{209}Bi (Atommasse 208,98 u). Die Produkte einer Kernfusion enthalten 272 Nukleonen + 1 Neutron, also fehlen noch 273 – 209 = 64 Nukleonen.

^{272}Rg hat 111 Protonen, ^{209}Bi 83, es fehlen also 111 – 83 = 28, d. h. Nickel-64 ist der Stoßpartner.

$$^{64}_{28}\text{Ni} + {}^{209}_{83}\text{Bi} \rightarrow {}^{272}_{111}\text{Rg} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

In allen drei Münzmetallen tritt bei Standardbedingungen eine kubisch-dichteste Packung mit der flächenzentrierten Elementarzelle auf, die nebenstehend abgebildet ist.



d) Vervollständige die nachfolgende Tabelle, indem du die jeweils fehlenden Größen berechnest.

	Atomradius / pm	***a* / pm**	**ρ / kg m^{-3}**
Gold	144	407	**19400**
Silber	**145**	409	10490
Kupfer	128	**362**	8960

In der flächenzentrierten Elementarzelle ergibt sich die Gitterkonstante als: $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

Für Cu ist daher: $a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4}{\sqrt{2}} \cdot 128\ \text{pm} = 362\ \text{pm}$

Nach Umformen folgt für Ag: $r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot 409\ \text{pm} = 145\ \text{pm}$

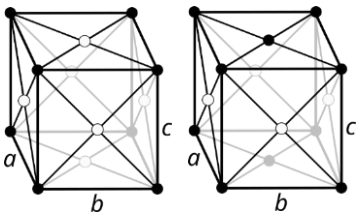
Die Dichte von Au ist das Verhältnis von Masse und Volumen der Elementarzelle:

$$m = 4 \cdot \frac{196{,}97\ \text{g mol}^{-1}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 1{,}308 \cdot 10^{-21}\ \text{g} = 1{,}308 \cdot 10^{-24}\ \text{kg}$$

$$V = a^3 = (407 \cdot 10^{-12}\ \text{m})^3 = 6{,}742 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1{,}308 \cdot 10^{-24}\ \text{kg}}{6{,}742 \cdot 10^{-29}\text{m}^3} = 1{,}940 \cdot 10^{4}\ \text{kg m}^{-3}$$

Wegen der sehr ähnlichen Atomradii bilden Gold und Silber in jedem Verhältnis Mischkristalle, in denen die Atome statistisch angeordnet sind. Gold und Kupfer mischen sich ebenfalls in jedem Verhältnis, jedoch treten die geordneten Überstrukturen AuCu und $AuCu_3$ auf, die nachfolgend dargestellt sind:



e) Berechne die Dichte der beiden Überstrukturen, indem du direkten Kontakt der Atome überall dort annimmst, wo es möglich ist.

$AuCu_3$: Die Elementarzelle ist würfelförmig, die Gitterkonstante *a* ergibt sich aus dem Au—Cu-Kontakt entlang der Diagonalen d = 2 · (128 + 144) pm = 544 pm:

$$a = b = c = \frac{d}{\sqrt{2}} = \frac{544\ \text{pm}}{\sqrt{2}} = 385\ \text{pm}$$

$$m = \frac{3 \cdot 63{,}55\ \text{g mol}^{-1} + 196{,}97\ \text{g mol}^{-1}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 6{,}437 \cdot 10^{-22}\ \text{g} = 6{,}437 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}$$

$$V = a^3 = (385 \cdot 10^{-12}\ \text{m})^3 = 5{,}707 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{6{,}437 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}}{5{,}707 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3} = 1{,}128 \cdot 10^{4}\ \text{kgm}^{-3}$$

AuCu: Die Elementarzelle ist nicht würfelförmig. Die Gitterkonstanten a und b entsprechen denen im Au: $a = b = 407$ pm. Die Gitterkonstante c folgt aus dem Au—Cu-Kontakt entlang der Diagonalen d = 2 · (128 + 144) pm = 544 pm:

$$b^2 + c^2 = d^2\ ,\ c = \sqrt{d^2 - b^2} = \sqrt{544^2 - 407^2}\ \text{pm} = 361\ \text{pm}$$

$$m = \frac{2 \cdot 63{,}55\ \text{g mol}^{-1} + 2 \cdot 196{,}97\ \text{g mol}^{-1}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 8{,}652 \cdot 10^{-22}\ \text{g} = 8{,}652 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}$$

$$V = a^2 \cdot c = (407 \cdot 10^{-12}\ \text{m})^2 \cdot 361 \cdot 10^{-12}\ \text{m} = 5{,}980 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{8{,}652 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}}{5{,}980 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3} = 1{,}447 \cdot 10^{4}\ \text{kg m}^{-3}$$

Kupfer bildet mit Zink und Zinn intermetallische Verbindungen in variablen Zusammensetzungen, sogenannte Hume-Rothery-Phasen. Für die Struktur der Phasen ist die Valenzelektronenkonzentration (VEK) der Verbindung entscheidend, d.h. die durchschnittliche Anzahl von Valenzelektronen pro Atom. Als Valenzelektronen werden dabei Elektronen in s- und p-Orbitalen der äußersten Schale gezählt.

Hume-Rothery-Phasen mit einer VEK von 1,62 (γ-Phasen) bilden kubisch-dichteste Strukturen, bei einer VEK von 1,5 (β-Phasen) werden kubisch-innenzentrierte Strukturen gefunden. Eine γ-Phase ist beispielsweise Cu_9Al_4, dagegen handelt es sich bei $CoZn_3$ um eine β-Phase.

f) Gib die stöchiometrische Zusammensetzung von β-Bronze und β-Messing an.

Valenzelektronenzahlen

- Cu: 1
- Zn: 2
- Sn: 4

Für eine β-Phase ist eine VEK von 1,5 erforderlich. Diese ist in CuZn (β-Messing) und Cu_5Sn (β-Bronze) realisiert.

Der Kupferanteil einer Probe von Bronze oder Messing lässt sich sowohl kolorimetrisch als auch elektrogravimetrisch bestimmen. Eine Messingprobe der Masse 1,857 *g* wurde zunächst in konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 200,0 mL verdünnt.

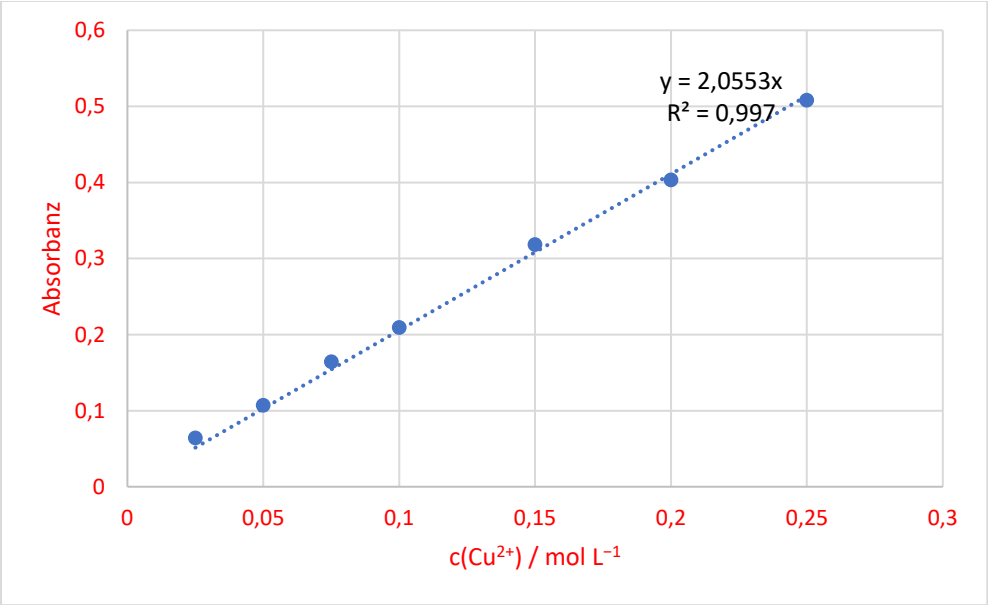
g) Erkläre, weshalb der erste Schritt unbedingt im Abzug durchgeführt werden muss.

Bei der Oxidation von Kupfer durch konzentrierte Salpetersäure entstehen gasförmige Stickstoffoxide/nitrose Gase, die sehr giftig sind.

Bei der kolorimetrischen Kupferbestimmung werden zunächst Lösungen bekannter Kupferkonzentration vorbereitet Anschließend wird die Absorbanz aller Lösungen, auch die der Probenlösung, bei der Wellenlänge 650 nm gemessen.

$c(Cu^{2+})$ / mol L^{-1}	Absorbanz
0,025	0,064
0,050	0,107
0,075	0,164
0,100	0,209
0,150	0,318
0,200	0,403
0,250	0,508
Probe	0,148

h) Erstelle eine Kalibriergerade für die kolorimetrische Kupferbestimmung und ermittle daraus den Kupfergehalt der Probe.



Aus der Ausgleichsgeraden ist für die Probe $c(Cu^{2+})$ = 0,0720 mol L^{-1} abzulesen. Die in 200 mL gelöst Probe enthält folglich 0,0720 mol L^{-1} · 0,2000 L = 0,0144 mol Cu. Das entspricht einer Masse von 0,0144 mol · 63,55 g mol^{-1} = 0,915 g.

Massenanteil w = 0,915 g / 1,857 g = 49,3 %

Zur elektrogravimetrischen Bestimmung wird ein Aliquot von 20,00 mL der Probenlösung elektrolysiert. Als Kathode wird eine Platinelektrode der Masse 9,8354 g verwendet, deren Masse während der Elektrolyse auf 9,9266 g zunimmt und danach konstant bleibt.

i) Berechne den Kupfergehalt der Probe nach der elektrogravimetrischen Bestimmung und vergleiche mit dem Ergebnis der kolorimetrischen Bestimmung.

An der Kathode wird nur Kupfer abgeschieden: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$

Die im Aliquot enthaltene Masse Cu ist also 9,9266 g – 9,8354 g = 0,0912 g. In der gesamten Probe waren demnach 0,0912 g · 200,0 mL/20,00 mL = 0,912 g Cu enthalten.

Massenanteil w = 0,912 g / 1,857 g = 49,1 %

Dieses Ergebnis entspricht ziemlich genau dem der kolorimetrischen Bestimmung.

j) Erkläre, wie die Bestimmung verfälscht wird, falls bei der Elektrolyse eine zu hohe Spannung angelegt wird.

Falls die Spannung so hoch ist, dass auch das unedle Zn^{2+} an der Kathode reduziert wird und sich dort abscheidet, wird eine zu hohe Masse der Elektrode gemessen. Der Kupferanteil der Probe wird dadurch zu hoch bestimmt.

k) Ermittle den ungefähren Wert von x in der Summenformel $CuZn_x$ der Probe und begründe, welche Struktur du für diese Hume-Rothery-Phase erwartest.

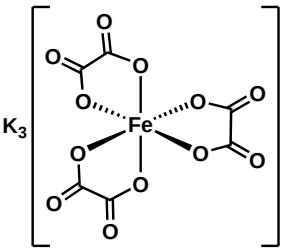
Der Massenanteil von Cu in der Verbindung ist $w = \frac{63{,}55}{63{,}55+65{,}39x}$.

Für $x = 1$ ist $w = 0{,}4929$. Dies stimmt gut mit den zuvor bestimmten Werten überein.

Mit einer VEK von $(1 \cdot 1 + 1 \cdot 2)/(1 + 1) = 1{,}5$ handelt es sich bei der Verbindung um β-Messing, entsprechend ist eine kubisch-innenzentrierte Struktur zu erwarten.

Aufgabe 3-14 Wie schnell aus grün braun wird… 30 Punkte

Das Salz Kaliumtrioxalatoferrat(III), auch als Kaliumferrioxalat bezeichnet, bildet intensiv farbige grüne Kristalle, die sich mit der Zeit jedoch bräunlich verfärben. Bei Bestrahlung mit Licht zersetzt sich Kaliumtrioxalatoferrat(III), wobei unter anderem der Dioxalatoeisen(II)-Komplex sowie CO_2 gebildet werden.



a) Formuliere die vollständige Reaktionsgleichung der photochemischen Zersetzung von Kaliumtrioxalatoferrat(III) in wässriger Lösung. Gib dabei für alle beteiligten Spezies den Aggregatzustand an.

$$6\ K^+_{(aq)} + 2\ [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}_{(aq)} \longrightarrow 6\ K^+_{(aq)} + 2\ [Fe(C_2O_4)_2]^{2-}_{(aq)} + {C_2O_4}^{2-}_{(aq)} + 2\ CO_{2\,(g)}$$

Die Kinetik der Zersetzung von Ferrioxalat wurde mithilfe eines photometrischen Verfahrens untersucht:

„Eine Probe von 1,00 mL einer Ferrioxalatlösung ($c = 1{,}00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}) wird mit Licht bestrahlt. Im Anschluss wird die Lösung mit 9,00 mL einer Phenanthrolin-Lösung ($c = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}) versetzt, wobei Eisen(II)-Ionen vollständig in ihren stabileren Phenanthrolin-Komplex überführt werden. Dieser besitzt eine charakteristische rot-orange Farbe und kann photometrisch quantifiziert werden ($\varepsilon = 1{,}100 \cdot 10^4$ L mol^{-1} cm^{-1} bei 510 nm). 1,00 mL der erhaltenen Lösung wurden in eine Küvette (d = 1,00 cm) überführt und die Absorption bei 510 nm photometrisch bestimmt."

Das beschriebene Experiment wurde für verschiedene Bestrahlungsdauern wiederholt:

Bestrahlungsdauer	*A* (510 nm)
0 s	
30 s	0,085
60 s	0,168
90 s	0,255
120 s	0,341
300 s	0,848

b) Berechne zu jedem Zeitpunkt die Konzentration an nicht umgesetztem Trioxalatoferrat(III) im ursprünglichen Probenvolumen.

Rechenweg:
Die Konzentration an nicht umgesetztem Ferrioxalat nach der Reaktion ergibt sich als:

$$c([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) = \frac{n([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-})}{V_0}$$

Die Stoffmenge ergibt sich als Differenz aus der ursprünglichen Stoffmenge sowie der nach der Reaktion bestimmten Stoffmenge an Fe^{2+}:

$$c([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) = \frac{n_0([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) - n(\mathrm{Fe^{2+}})}{V_0}$$

Die jeweiligen Stoffmengen an Ferrioxalat bzw. Fe^{2+} ergeben sich als Produkt der Konzentration sowie des jeweiligen Probenvolumens:

$$c([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) = \frac{c_0([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) \cdot V_0 - c(\mathrm{Fe^{2+}}) \cdot V_1}{V_0}$$

Die Konzentration an Fe^{2+} lässt sich mithilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes aus der beobachteten Absorption ermitteln:

$$([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) = \frac{c_0([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-}) \cdot V_0 - \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \cdot V_1}{V_0}$$

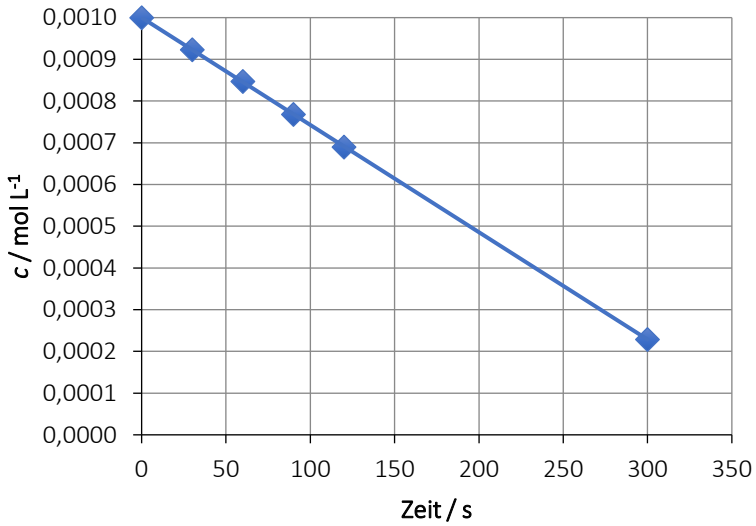
$$= \frac{1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{L} - \frac{A}{11000\ \mathrm{L\ mol^{-1}\ cm^{-1}} \cdot 1{,}00\ \mathrm{cm}} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L}}{1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{L}}$$

Ergebnisse:

	$c([\mathrm{Fe(C_2O_4)_3}]^{3-})$ / mol L^{-1}
0 s	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$
30 s	$9{,}23 \cdot 10^{-4}$
60 s	$8{,}47 \cdot 10^{-4}$
90 s	$7{,}68 \cdot 10^{-4}$
120 s	$6{,}90 \cdot 10^{-4}$
300 s	$2{,}29 \cdot 10^{-4}$

c) Zeige anhand einer geeigneten graphischen Auftragung, dass es sich bei der Reaktion um eine Reaktion 0. Ordnung handelt. Bestimme aus der Auftragung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

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



Ablesen aus Diagramm ergibt:

$$k = 2{,}57 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Zudem wurde eine Reihe an Experimenten durchgeführt, bei denen die Anfangsgeschwindigkeit der Ferrioxalat-Zersetzung in Abhängigkeit der Ferrioxalat-Konzentration sowie der Lichtintensität gemessen wurde.

	Konzentration / mol L^{-1}	Photonenflux / mol s^{-1}	Anfangsgeschwindigkeit / mol L^{-1} s^{-1}
1	0,0005	$2{,}26 \cdot 10^{-9}$	$2{,}53 \cdot 10^{-6}$
2	0,001	$1{,}13 \cdot 10^{-9}$	$1{,}27 \cdot 10^{-6}$
3	0,002	$9{,}04 \cdot 10^{-9}$	$1{,}01 \cdot 10^{-5}$
4	0,005	$4{,}52 \cdot 10^{-9}$	$5{,}06 \cdot 10^{-6}$

d) Bestimme die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bei einer Ferrioxalat-Konzentration von 0,0015 mol L^{-1} sowie einem Photonenflux von $5{,}00 \cdot 10^{-9}$ mol s^{-1}.

Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich, dass die Reaktion 0. Ordnung in Ferrioxalat (keine Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit r_0 von c) sowie 1. Ordnung in Photonen ist (r_0 ist proportional zum Photonenflux p).

Folglich lässt sich die gesuchte Anfangsgeschwindigkeit r_0' aus jedem Datenpunkt bestimmen:

$$r_0' = \frac{p'}{p} \cdot r_0$$

z. B.:

$$r_0' = \frac{5{,}00 \cdot 10^{-9}\ \text{mol s}^{-1}}{4{,}52 \cdot 10^{-9}\ \text{mol s}^{-1}} \cdot 5{,}06 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} = 5{,}60 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

e) Bestimme die Quantenausbeute Φ der Reaktion (d. h. wie viele Moleküle des Produkts durchschnittlich pro absorbiertem Photon gebildet werden).

$$\Phi = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Photon})} = \frac{r_0 \cdot V \cdot t}{p \cdot t} = \frac{r_0 \cdot V}{p}$$

z. B.:

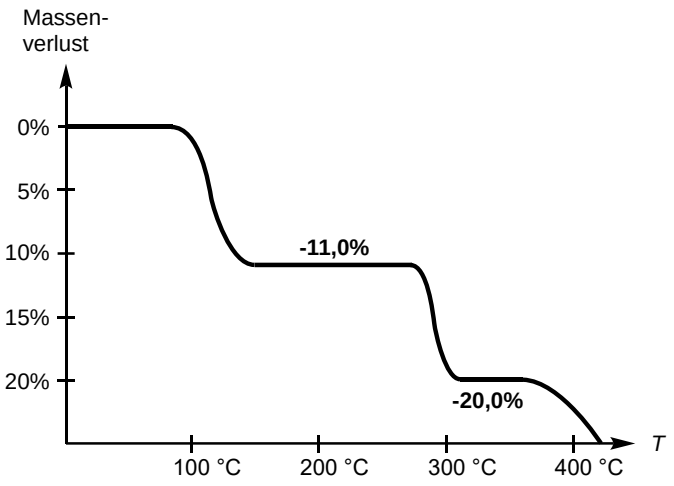
$$\Phi = \frac{2{,}53 \cdot 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{L}}{2{,}26 \cdot 10^{-9}\ \text{mol s}^{-1}} = 1{,}12$$

In den oben beschriebenen Experimenten wurden 1,00 mL der Ferrioxalat-Lösung mit Licht bestrahlt.

f) Kreuze an, wie sich die Anfangsgeschwindigkeit verändern würde, wenn unter sonst identischen Bedingungen ein Volumen von 2,00 mL der Probenlösung verwendet worden wäre.

☐	Die Reaktionsgeschwindigkeit würde sich verdoppeln.
X	Die Reaktionsgeschwindigkeit würde sich halbieren.
☐	Die Reaktionsgeschwindigkeit bliebe unverändert.
☐	Um diese Frage zu beantworten, wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion benötigt.

Für nahezu alle Laboranwendungen wird Kaliumtrioxalatoferrat in Form eines Hydrats **X** verwendet, da der Reinstoff stark hygroskopisch ist. Dieses Hydrat **X** wurde mittels Thermogravimetrie untersucht, wobei bei 113 °C sowie bei 296 °C zwei Zersetzungsschritte beobachtet werden. Der erste dieser Schritte entspricht der Abgabe von Kristallwasser.



g) Berechne, wie viele Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit Kaliumtrioxalatoferrat enthalten sind.

Der Massenverlust w_{113} berechnet sich aus der molaren Masse der abgespaltenen Teilchen M_{add} sowie der molaren Masse der gesamten Spezies:

$$w_{113} = \frac{M_{add}}{M_{add} + M(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3])}$$

Daraus lässt sich M_{add} berechnen:

$$M_{add} = \frac{w_{113} \cdot M(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3])}{1 - w_{113}} = \frac{0{,}110 \cdot 437{,}2\ \text{g mol}^{-1}}{1 - 0{,}110} = 54{,}0\ \text{g mol}^{-1}$$

Dies entspricht der molaren Masse von **drei** Molekülen Wasser.

h) <u>Bestimme</u> die Molmasse der bei 296 °C abgespaltenen Spezies.

Der relative Massenverlust w_{296} bei 296 °C beträgt

$$w_{296} = 1 - \frac{1 - 20{,}0\ \%}{1 - 11{,}0\ \%} = 10{,}1\ \%\,.$$

Die Molmasse des abgespaltenen Teilchens beträgt somit:

$$M = w_{296} \cdot M(\mathrm{K_3[Fe(C_2O_4)_3]}) = 10{,}1\ \% \cdot 437{,}2\ \mathrm{g\ mol^{-1}} = 44{,}2\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$$

Aufgabe 3-15 Es war einmal vor langer, langer Zeit... 29 Punkte

Deutschen Wissenschaftlern gelang es 2019 mithilfe radioastronomischer Methoden das Heliumhydrid-Ion im Weltall nachzuweisen. Das ist insofern bemerkenswert, da das Heliumhydrid-Ion als das erste überhaupt existente Molekül gilt. Sein Nachweis bestätigte also aktuelle Theorien über das junge Universum und die Anfänge der Chemie.

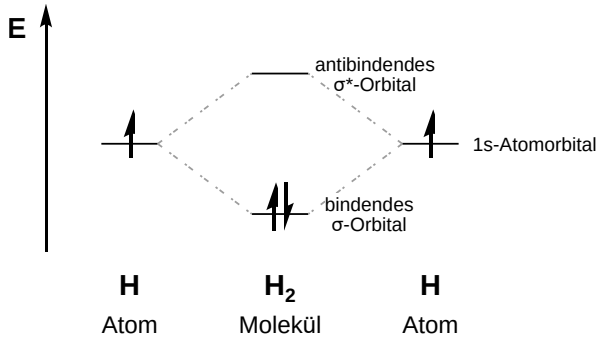
Teil I: Die Entstehung von Heliumhydrid

Die Temperaturen im jungen Universum waren extrem hoch, sodass sich erst allmählich Ionen und Atome der Elemente Wasserstoff und Helium bilden konnten. Diese reagierten miteinander und bildeten so die ersten zweiatomigen Moleküle, allen voran das besagte Heliumhydrid-Ion (HeH^+).

a) Zeichne die Lewis-Formel von HeH^+ und gib ein zu HeH^+ isoelektronisches Teilchen an.

Isoelektronische Spezies: H_2 und He_2^{2+}

Die Stabilität dieser Moleküle kann durch die Ausbildung von Molekülorbitalen erklärt werden. Diese werden häufig qualitativ in Molekülorbitaldiagrammen (MO-Diagrammen) dargestellt, wie folgend für das analoge H_2-Molekül gezeigt ist.

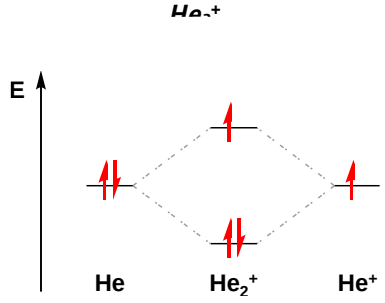


Ausgehend vom MO-Diagramm eines zweiatomigen Moleküls kann auch die Bindungsordnung der Bindung im Molekül bestimmt werden:

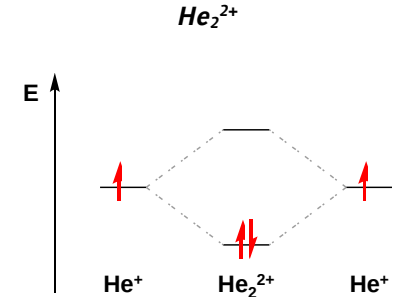
$$\text{Bindungsordnung} = \frac{\text{Anzahl e}^- \text{ in bindenden Orbitalen} - \text{Anzahl e}^- \text{ in antibindenden Orbitalen}}{2}$$

Neben HeH^+ sind auch He^{2+} und He_2^{2+} Moleküle des frühen Universums.

b) Zeichne die qualitativen MO-Diagramme der He^{2+}- und He_2^{2+}-Moleküle auf deinem Antwortbogen und gib jeweils die Bindungsordnung der Moleküle an.



Bindungsordnung: 0,5



Bindungsordnung: 1

c) *Das Helium-Dimer (He_2) hingegen ist sehr instabil und konnte bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden. Bei hohen Temperaturen, wie sie im frühen Universum vorherrschten, kann es nicht gebildet werden. Erkläre diesen Sachverhalt.*

Das Helium-Dimer besitzt 2 bindende und 2 antibindende Elektronen, seine Bindungsordnung beträgt also 0 und es kommt keine Bindung zustande.

Zwischen zwei Helium-Atomen wirken also nur schwache Van-der-Waals-Kräfte, die das Molekül nur bei sehr tiefen Temperaturen zusammenhalten können, wenn die kinetische Energie der Teilchen sehr gering ist. Dafür war es im jungen Universum einige Größenordnungen zu heiß.

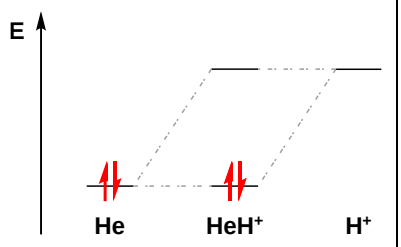
HeH^+ unterscheidet sich von den bisher betrachteten Spezies, da es aus zwei verschiedenen Atomen besteht. Dies wirkt sich unmittelbar auf das MO-Diagramm und die elektronische Struktur von Heliumhydrid aus.

d) *Kreuze alle zutreffenden Aussagen über die elektronische Struktur von HeH^+ an.*

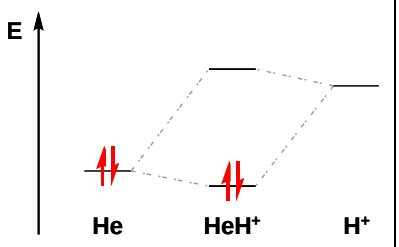
X	Laut der Lewis-Formel trägt das He-Atom in HeH^+ die positive Formalladung.
☐	Da Helium keine Pauling-Elektronegativität besitzt, ist HeH^+ unpolar.
☐	HeH^+ ist polar und das He-Atom trägt die positive Partialladung, da Helium eine größere Kernladung als Wasserstoff besitzt.
X	HeH^+ ist polar und das He-Atom trägt die negative Partialladung, da die Elektronendichte am He-Atom größer ist als am H-Atom.

e) *Kreuze an, welches MO-Diagramm zu HeH^+ gehört.*

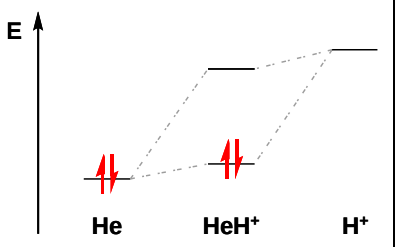
☐



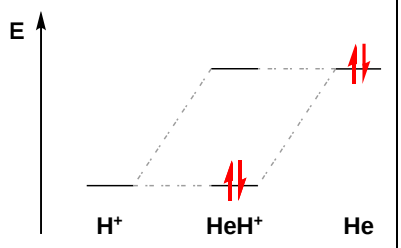
X



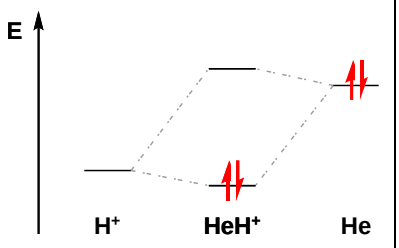
☐



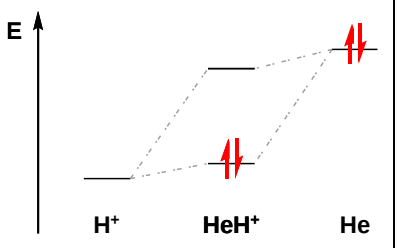
☐



☐



☐

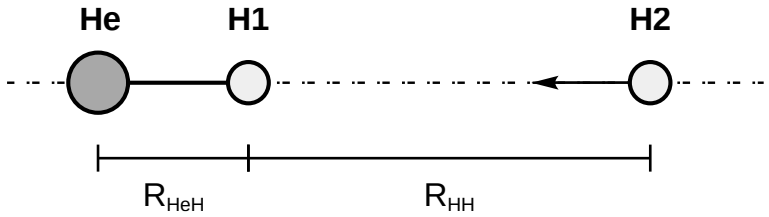


Teil II: Das Verschwinden von Heliumhydrid

Heliumhydrid spielte für die weitere Entwicklung des Universums eine wichtige Rolle, da es als Mediator für die Bildung von H^{2+} diente, dem Vorläufer von H^2, welches heute das häufigste Molekül des Universums darstellt:

$$HeH^+ + H \rightarrow He + H_2^+ \qquad (1)$$

Ein möglicher Ansatz, diese Reaktion zu untersuchen, ist die Berechnung der potentiellen Energie des Reaktionssystems für alle möglichen relativen Positionen der beteiligten Atome. Dabei hilft die Annahme, dass die Reaktion kollinear verläuft, d. h., dass sich alle Teilchen stets auf einer Geraden befinden. Dann lässt sich das System durch den Abstand der beiden H-Atome, R_{HH}, sowie den Abstand des einen He-Atoms und des anfangs molekular gebundenen H-Atoms, R_{HeH}, eindeutig beschreiben.

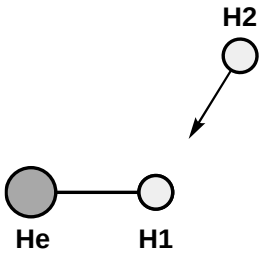


f) *<u>Zeichne</u> auf deinem Antwortbogen für folgende Reaktionen jeweils eine Kombination von Parametern (Längen und/oder Winkel) <u>ein</u>, die die gegenseitige Lage aller Atome eindeutig bestimmt. Hinweis: Kollinearität wird **nicht** angenommen.*

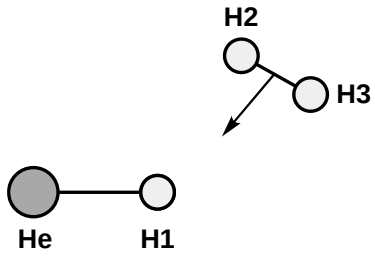
i. $HeH^+ + H \rightarrow He + H_2^+$

ii. $HeH^+ + H_2 \rightarrow He + H_3^+$

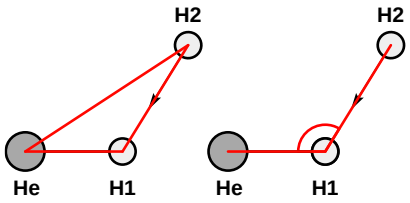
i.



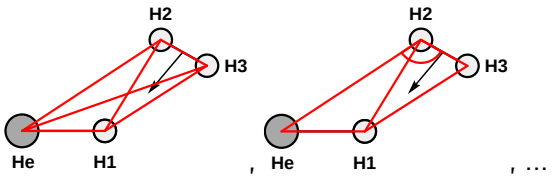
ii.



i) 2 Möglichkeiten:

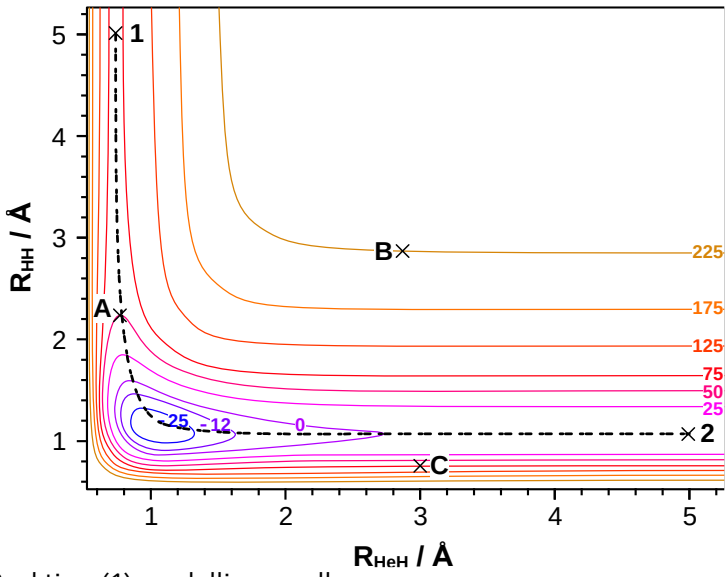


ii) Viele Möglichkeiten:



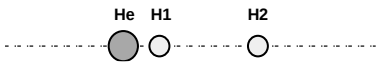
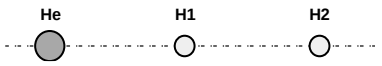
Anm.: Genau 6 Parameter sind nötig, dies können alle 6 Längen oder N Winkel und 6-N Längen sein mit $N < 6$. In letzteren Fällen muss jedoch darauf geachtet werden, dass keine redundanten Parameter gewählt werden, also wenn z. B. die Längen H1H2, H2H3 und H1H3 gewählt wurden, darf der Winkel H1H2H3 nicht mehr gewählt werden.

Wenn man nun in einem Koordinatensystem für alle Kombinationen von R_{HH} und R_{HeH} die berechnete potentielle Energie einträgt, erhält man eine sogenannte Potentialhyperfläche. Um diese leichter auswerten zu können, kann sie als Konturkarte dargestellt werden – also wie eine topografische Landkarte. Die Abbildung zeigt die Konturkarte der Potentialhyperfläche von Reaktion (1). Längen sind dabei in Å (10^{-10} m) und Energien auf den Konturlinien in kJ mol^{-1} angegeben. Zudem ist als gestrichelte schwarze Linie ein möglicher Reaktionspfad eingezeichnet, der die Punkte **1** und **2**



verbindet und die Reaktion (1) modellieren soll.

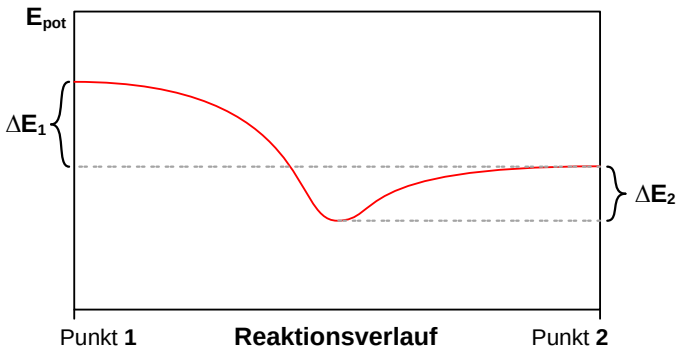
g) *Auf der abgebildeten Potentialhyperfläche von Reaktion (1) sind zudem drei Punkte **A**, **B** und **C** markiert. Ordne diesen Punkten jeweils eine der Abbildungen auf deinem Antwortbogen zu und gib die potentielle Energie an den drei Punkten an.*

Punkt **C** Energie: **75 kJ mol^{-1}**	 Punkt **A** Energie: **50 kJ mol^{-1}**	 Punkt **B** Energie: **225 kJ mol^{-1}**

h) *Die Punkte **1** und **2** auf der Potentialhyperfläche stellen modellhaft die Zustände vor und nach dem Ablaufen von Reaktion (1), also die Edukte bzw. die Produkte der Reaktion dar. Ordne den Punkten begründet diese beiden Zustände zu.*

Punkt 1 entspricht dem Zustand vor der Reaktion / den Edukten, da hier der He-H-Abstand klein ist (He und H also eine Bindung ausbilden), während das andere H-Atom noch weiter entfernt ist. Dementsprechend entspricht Punkt 2 dem Zustand nach der Reaktion / den Produkten.

Folgt man von Punkt **1** dem eingezeichneten Reaktionspfad und ermittelt für jeden Punkt die potentielle Energie, erhält man folgendes qualitatives Energiediagramm für Reaktion (1):



i) Gib für die Energien ΔE_1 und ΔE_2 jeweils ein möglichst kleines Intervall an, innerhalb dessen die Energien jeweils sicher liegen.

ΔE_1 liegt im Intervall von 25 kJ mol^{-1} bis 75 kJ mol^{-1}.

ΔE_2 liegt im Intervall von 25 kJ mol^{-1} bis 75 kJ mol^{-1} oder von 25 kJ mol^{-1} bis 62 kJ mol^{-1}.

j) Kreuze an, in welchem Intervall die Bindungslänge des H_2^+-Teilchens liegt.

☐	☐	X	☐	☐
< 0,8 Å	0,8 Å – 1,0 Å	1,0 Å – 1,2 Å	1,2 Å – 1,4 Å	> 1,4 Å

Teil III: Der Nachweis von Heliumhydrid

Das 2019 nachgewiesene HeH^+ befand sich in der Randregion eines planetaren Nebels, wo es durch die Kollision mit freien Elektronen angeregt wird und unter anderem in höhere Rotationszustände übergeht. Die Energiewerte der Rotationszustände eines zweiatomigen Moleküls, dessen Atome die Massen m_1 und m_2 besitzen und dessen Bindungslänge L beträgt, sind gemäß dem Modell des starren Rotators durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 L^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \cdot J \cdot (J+1) = B \cdot J \cdot (J+1)$$

h ist dabei das Plancksche Wirkungsquantum und $J \in \mathbb{N}_0$. B wird als Rotationskonstante bezeichnet.

k) Leite einen möglichst einfachen Ausdruck her, der in Abhängigkeit von J und B die Energiedifferenz ΔE_J des $J \rightarrow J+1$-Rotationsübergangs eines zweiatomigen Moleküls angibt.

Es ist:

$$E_J = B \cdot J \cdot (J+1)$$

Und:

$$E_{J+1} = B \cdot (J+1)(J+2)$$

Damit folgt:

$$\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = B \cdot (J+1)(J+2) - B \cdot J \cdot (J+1) = B \cdot (J+1) \cdot (J+2-J) = 2B \cdot (J+1)$$

l) Berechne den Wert der Rotationskonstante B für HeH^+. Nimm dabei für Heliumhydrid eine Bindungslänge von 77,2 pm an und gehe vom $^4He^1H^+$-Isotopologen aus. Die zugehörigen Kernmassen betragen m_{He} = 4,0015 u und m_H = 1,0073 u.

$$B = \frac{h^2}{8\pi L^2} \cdot \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot (77{,}2 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m})^2} \cdot \frac{4{,}0015\ \mathrm{u} + 1{,}0073\ \mathrm{u}}{4{,}0015\ \mathrm{u} \cdot 1{,}0073\ \mathrm{u}} \approx 6{,}982 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{J}$$

m) HeH^+ konnte durch seinen $J = 1 \rightarrow J = 0$-Rotationsübergang nachgewiesen werden. Berechne die Wellenlänge des Photons in µm, das bei diesem Rotationsübergang emittiert wird. Falls du l) nicht gelöst hast, verwende $B = 7{,}000 \cdot 10^{-22}$ J als Ersatzwert.

$$\Delta E_{1\rightarrow 0} = B \cdot 1 \cdot 2 - B \cdot 0 \cdot 1 = 2B = 2 \cdot 6{,}982 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{J} \approx 1{,}396 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{1{,}396 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{J}} \approx 142{,}3\ \mu\mathrm{m} \approx 142\ \mu\mathrm{m}$$

Mit dem Alternativergebnis folgt

$$\Delta E_{1\rightarrow 0} = 1{,}400 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

$$\lambda \approx 141{,}9\ \mu\mathrm{m} \approx 142\ \mu\mathrm{m}$$

n) Gib an, für welche Kombination von Isotopen in HeH^+ die Wellenlänge des beim $J = 1 \rightarrow J = 0$-Rotationsübergang emittierten Photons am kleinsten bzw. am größten ist, wenn man nur von den Isotopen ^1H, ^2H, ^3H, ^3He und ^4He und einem konstanten Bindungsabstand für alle Verbindungen ausgeht.

Kleinste Wellenlänge: $^1H^3He^+$

Größte Wellenlänge: $^3H^4He^+$

Der radioastronomische Nachweis von HeH^+ erfordert Messinstrumente mit hoher Spektralauflösung, da dessen charakteristischer Rotationsübergang mit einem Übergang eines anderen häufigeren Teilchens zusammenfällt, das prominente Spektrallinien bei 149,09 µm und 149,39 µm besitzt. Das spektrale Auflösungsvermögen R eines Spektrometers ist durch folgenden Ausdruck gegeben, wenn bei der Wellenlänge λ der kleinstmögliche Abstand zweier unterscheidbarer Wellenlängen $\Delta\lambda$ beträgt:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

o) Berechne, welches Auflösungsvermögen ein Spektrometer mindestens besitzen muss, um HeH^+ anhand der betrachteten Spektrallinie eindeutig nachweisen zu können. Gehe dabei davon aus, dass die HeH^+-Spektrallinie exakt bei 149,14 µm liegt.

Um die Spektrallinie von HeH^+ eindeutig auflösen zu können, muss diese von der näher liegenden CH-Spektrallinie bei 149,09 µm unterscheidbar sein. Damit folgt:

$$R = \frac{149{,}14\ \mu m}{149{,}14\ \mu m - 149{,}09\ \mu m} \approx 2983$$

Aufgabe 3-16 Mysteriöse Lumineszenz 28 Punkte

Wenn Lebewesen selbst Licht erzeugen, nennt man diese bioluminezent – Beispiele für solche Lebewesen sind einige Vertreter der Einzeller, Pflanzen, Tiere und Pilze. Sie verwenden verschiedene Reaktionen, um dieses Leuchten zu erzeugen. Ihnen allen gemeinsam ist jedoch, dass sie dafür auf spezielle Moleküle, sogenannte Luciferine, angewiesen sind. In dieser Aufgabe wirst du zwei Vertreter der Luciferine kennenlernen.

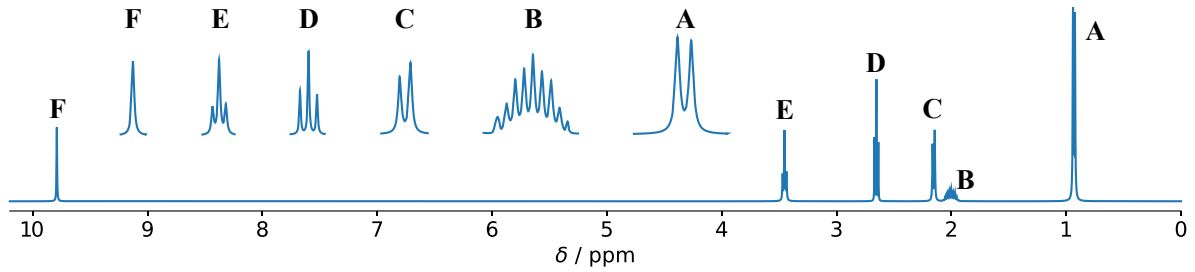
Teil A: Erdwurm-Luciferin

Interessanterweise kann bei *Diplocardia Longa*, einer Art von Erdwürmern, Biolumineszenz beobachtet werden. Welchen Zweck diese bei Würmern überhaupt haben könnte, weiß man zwar noch nicht, jedoch konnte Verbindung **A** als Luciferin bei der zugehörigen Biolumineszenzreaktion identifiziert werden. **A** besitzt die Summenformel $C_8H_{15}NO_2$.

*a) Gib die Anzahl der Doppelbindungsäquivalente von Verbindung **A** an.*

$$DB\ddot{A} = \frac{2 \cdot 8 + 1 - 15 + 2}{2} = 2$$

Um die Struktur von **A** zu bestimmen, ist dir folgendes idealisiertes ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung in D_2O als Lösungsmittel gegeben:



Außerhalb der gezeigten Bereiche können keine Signale beobachtet werden, die zu Verbindung **A** gehören. Folgende Tabelle gibt zu jedem Signal die chemische Verschiebung und das Integral an.

b) Vervollständige die Tabelle, indem du für jedes Signal ergänzt, um welches Multiplett (z.B. Singulett, Dublett, ...) es sich handelt. Gib zudem an, mit wie vielen H-Atomen das H-Atom, das zum Signal bei δ = 2,00 ppm gehört, koppelt.

δ / ppm	Integral	Multiplett
0,93	6	Dublett
2,00	1	Nonett, koppelt mit **8** Protonen
2,15	2	Dublett
2,65	2	Triplett
3,45	2	Triplett
9,79	1	Singulett

*c) Bestimme die Anzahl der aciden Protonen in **A**.*

Laut Summenformel besitzt **A** 15 H-Atome, im NMR-Spektrum sind jedoch nur 14 beobachtbar. Demzufolge ist ein Proton acide.

d) Gib an, welchen funktionellen Gruppen die Signale bei δ = 9,79 ppm und δ = 0,93 ppm zuzuordnen sind.

δ = 9,79 ppm: Aldehydgruppe

δ = 0,93 ppm: (primäre) Methylgruppe

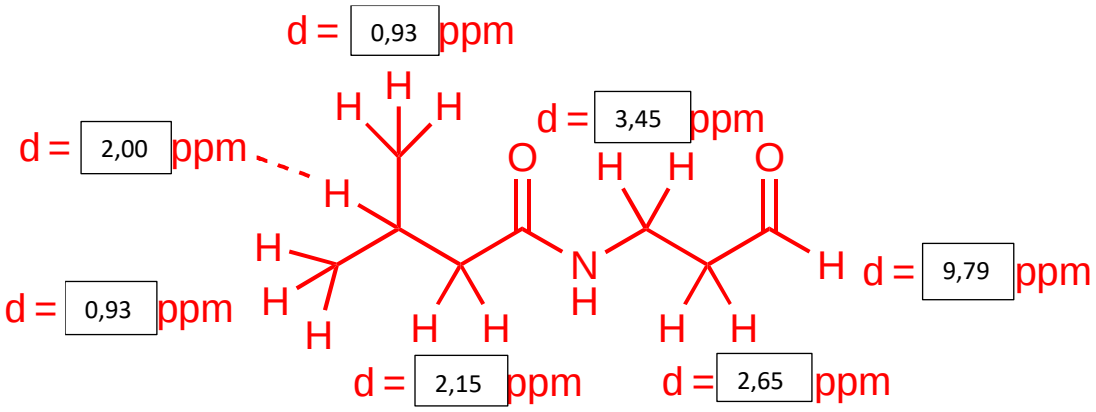
Zudem ist bekannt, dass das ^{13}C-NMR-Spektrum von **A** zwei Signale im Bereich zwischen 180 und 210 ppm besitzt. Bei der vollständigen Hydrolyse von **A** entstehen zwei Verbindungen mit den molaren Massen 102,1 g/mol und 73,1 g/mol.

*e) Gib an, wie viele Äquivalente Wasser bei der vollständigen Hydrolyse mit einem Äquivalent **A** reagieren.*

Die molare Masse von **A** beträgt 157,2 g/mol, die der Produkte 175,2 g/mol. Die Differenz beträgt 18,0 g/mol, was der molaren Masse eines Wassermoleküls entspricht. Demzufolge reagieren **A** und Wasser bei der Hydrolyse in einem 1:1-Verhältnis.

*f) Zeichne die Strukturformel von Verbindung **A** und ordne allen H-Atomen ihre zugehörigen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum zu.*

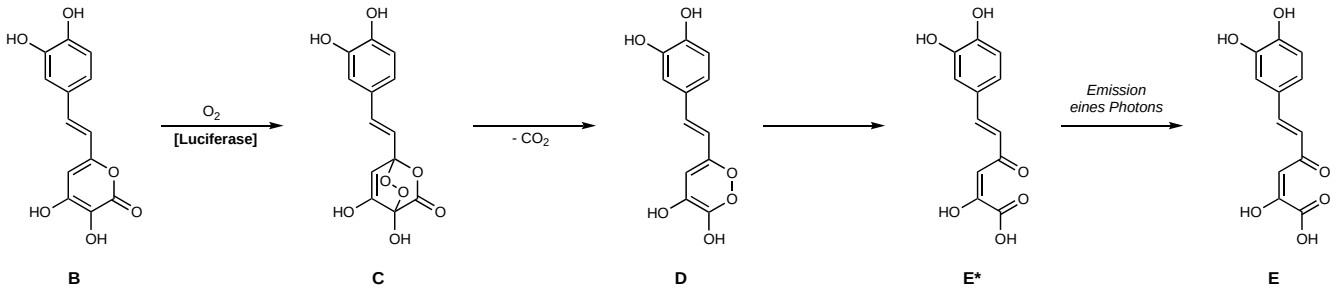
Hinweis: Das Signal bei δ = 2,65 ppm wäre bei höherer Auflösung ein Triplett von Dubletts.



Anmerkung: Das H-Atom am Stickstoff ist das acide Proton. In einem aprotischen Lösungsmittel könnte es bei etwa 6,3 ppm beobachtet werden.

Teil B: Pilz-Luciferin

Wesentlich weiterverbreitet als leuchtende Regenwürmer sind biolumineszente Pilze. Bei dem Luciferin, das in Pilzen für die Biolumineszenz verantwortlich ist, handelt es sich um ein Derivat von Hispidin (Verbindung **B**), das unter Einfluss des Enzyms Luciferase mit Sauerstoff über mehrere pericyclische Reaktionen zu Verbindung **E** reagiert. **E** entsteht dabei in einem angeregten Zustand, aus dem es durch Emission eines Photons in seinen Grundzustand zurückkehrt.

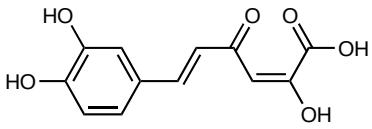


B **C** **D** **E*** **E**

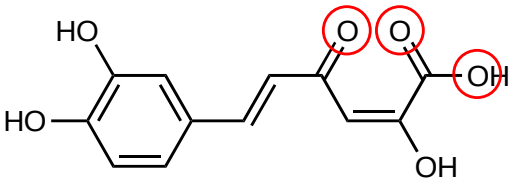
*g) <u>Kreuze</u> für die Reaktionen **B** → **C**, **C** → **D** und **D** → **E*** jeweils <u>an</u>, um welche Art von pericyclischer Reaktion es sich handelt.*

	B → C	**C → D**	**D → E***
Elektrocyclische Reaktion	☐	☐	X
Cycloaddition / Cycloeliminierung	X	X	☐
Sigmatrope Umlagerung	☐	☐	☐

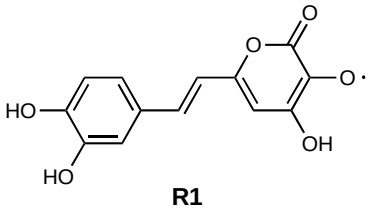
*h) Wird **B** mit $^{18}O_2$ umgesetzt, entsteht isotopenmarkiertes **E'**. <u>Übertrage</u> die Struktur in das Lösungskästchen und <u>markiere</u> in der Struktur von **E'** alle Stellen, an denen sich ^{18}O-Atome befinden können. Gehe dabei davon aus, dass die Reaktion in $H_2{}^{16}O$ als Lösungsmittel abläuft.*



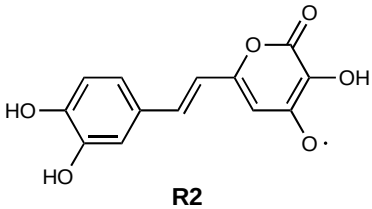
E'



Genauere Untersuchungen des Einflusses von Luciferase auf die Lumineszenzreaktion zeigen, dass **B** zunächst unter Abgabe eines Elektrons und eines Protons zu einem Radikal **R** umgesetzt wird, bevor es mit Sauerstoff reagiert. Folgende beiden Strukturen sind dabei möglich für **R**:



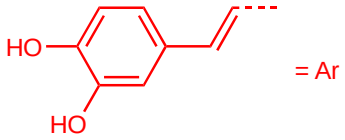
R1



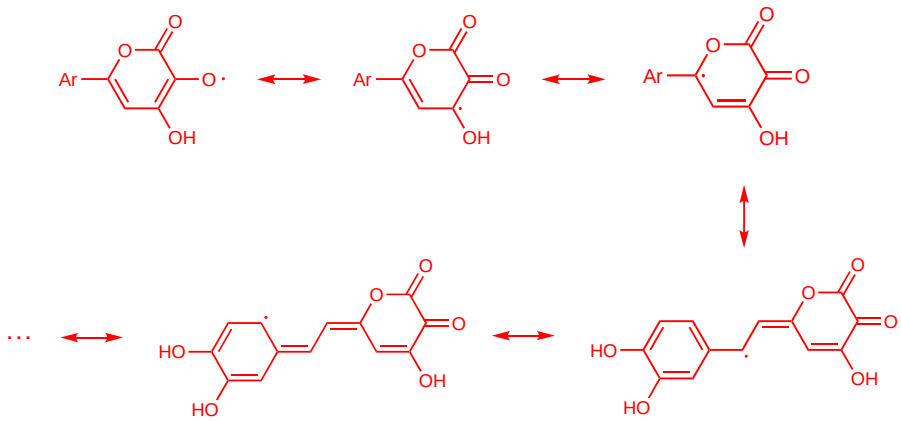
R2

*i) <u>Begründe</u> anhand von aussagekräftigen mesomeren Grenzstrukturen, welche der beiden gezeigten möglichen Strukturen von **R** stabiler ist.*

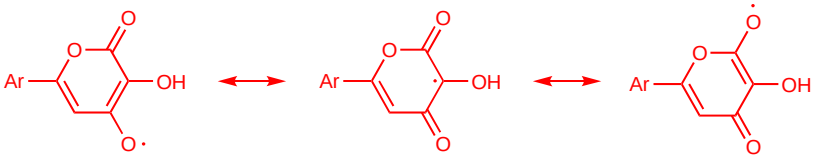
Der Übersichtlichkeit halber wird der Aryl-Rest wie folgt abgekürzt:



R1 besitzt eine Vielzahl mesomerer Grenzstrukturen, da das Radikal auch über den Aryl-Rest delokalisiert ist:

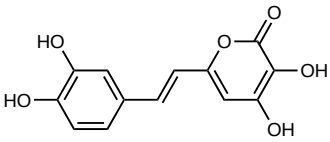


R2 besitzt hingegen nur drei mesomere Grenzstrukturen, die das Radikal stabilisieren:

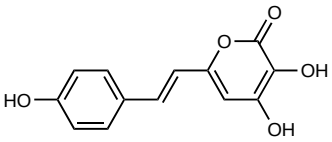


Das Radikal ist in R1 also besser mesomeriestabilisiert; R1 ist stabiler.

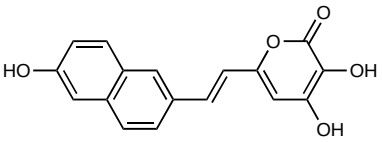
Die Farbe der Pilz-Lumineszenz hängt mit der Wellenlänge des im Schritt **E*** → **E** emittierten Photons zusammen. Um dies genauer zu untersuchen, synthetisierte eine Gruppe von Forschern verschiedene Derivate des Luciferins **B**, darunter die Verbindungen **F** und **G**, und nahmen Emissionsspektren der Lumineszenz der Verbindungen unter Einfluss von Luciferase und Sauerstoff auf.



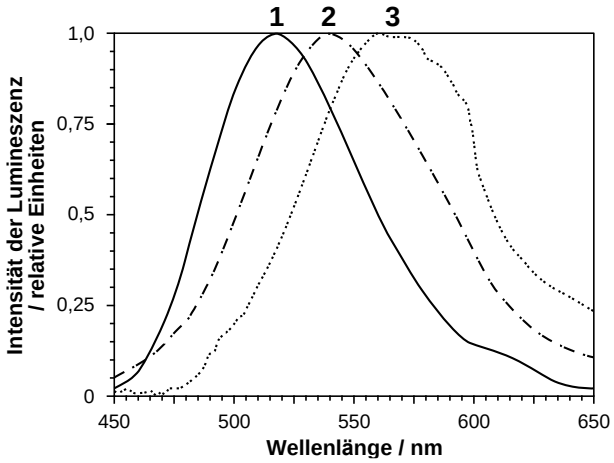
B



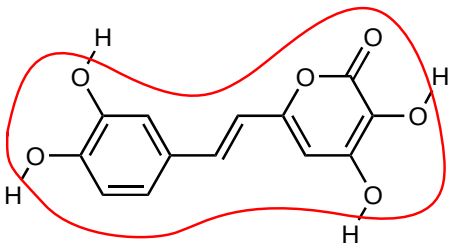
F



G



*j) Übertrage die obige Abbildung von Verbindung **B** auf deinen Antwortbogen und umkreise das chromophore π-System.*



*k) Ordne den Luciferinen **B**, **F** und **G** ihre zugehörigen Spektren **1**, **2** und **3** aus dem abgebildeten Diagramm zu und gib für jedes der Spektren an, in welchem Farbton die Lumineszenz erscheint.*

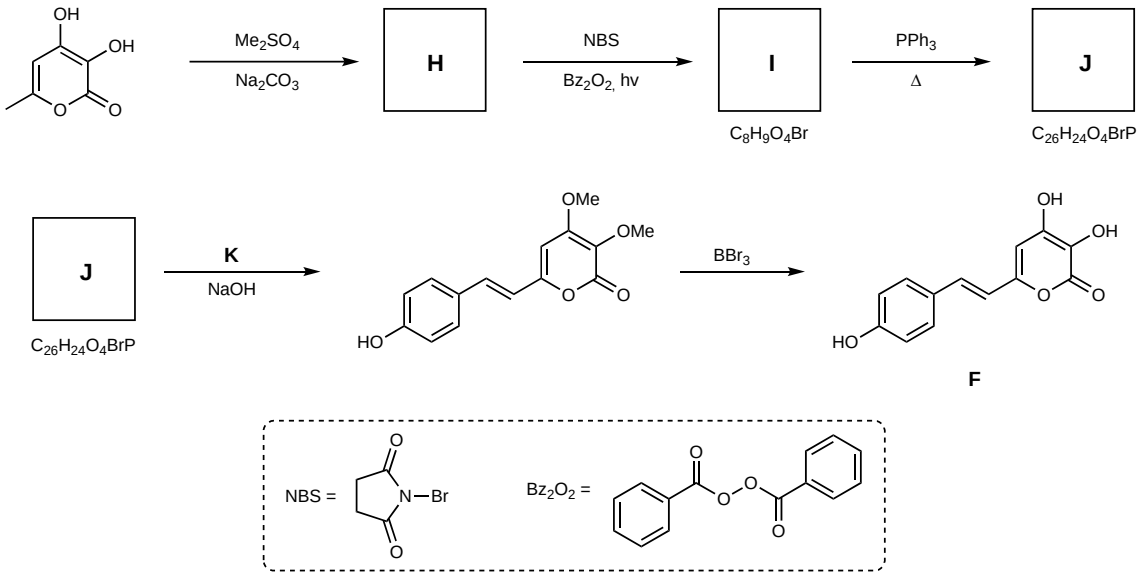
Hinweis: Für diese Verbindungen folgt die Reihenfolge der Lumineszenzmaxima der Reihenfolge der Absorptionsmaxima.

Spektrum 1: Verbindung **F**, grüne Lumineszenz

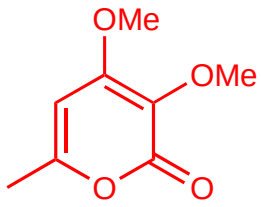
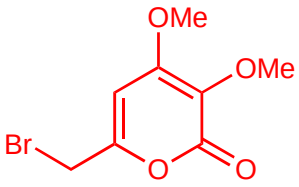
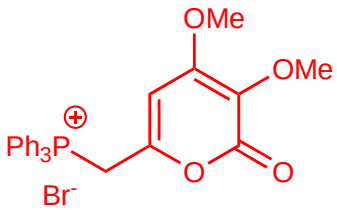
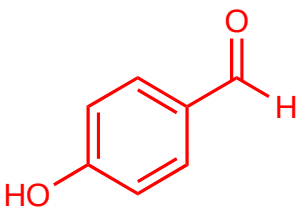
Spektrum 2: Verbindung **B**, grün-gelbe / hellgrüne Lumineszenz

Spektrum 3: Verbindung **G**, gelbe Lumineszenz

Folgendes Schema zeigt einen Ausschnitt aus der Synthese des künstlichen Luciferins **F**:

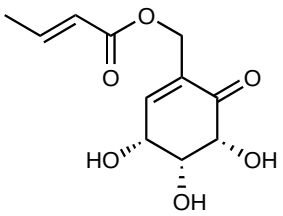


*I) <u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Verbindungen **H**, **I**, **J** und **K**.*

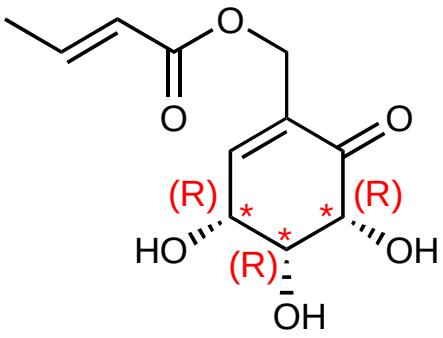
H 	**I** 
J 	**K** 

Aufgabe 3-17 Carbonylchemie im Kampf gegen Krebs 29 Punkte

Die Entwicklung von Wirkstoffen zur Behandlung von Krebs ist nach wie vor ein bedeutender Zweig der medizinischen Forschung. Wichtige Ansatzpunkte sind dabei häufig Naturstoffe, die eine antitumorale Aktivität aufweisen. Ein solcher ist COTC, das 1975 erstmals aus Bakterien der Art Streptomyces griesosporeus isoliert wurde und stark cytotoxisch gegenüber menschlichen Tumorzellen ist. Die Abbildung zeigt die Strukturformel von COTC.



a) *Übertrage die Strukturformel von COTC auf deinen Antwortbogen, markiere alle stereogenen Zentren mit einem Sternchen * und bestimme die absolute Konfiguration eines beliebigen Stereozentrums nach der R/S-Nomenklatur.*

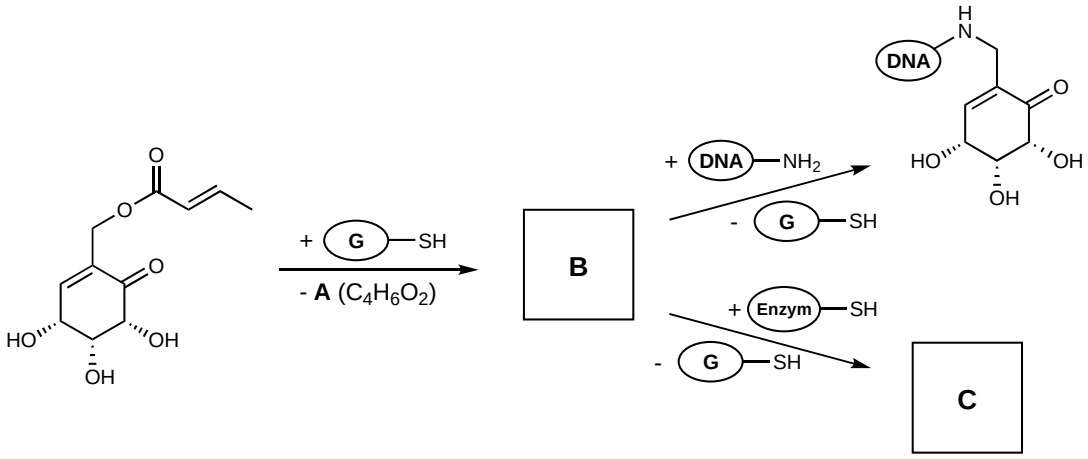


b) *Wofür steht die Abkürzung COTC? Kreuze alle richtigen Antworten an.*

Hinweis: Crotonsäure = trans-Butensäure

☐	1-Crotonyloxymethyl-3,4,5-trihydroxycyclohex-1-enon
X	2-Crotonyloxymethyl-4,5,6-trihydroxycyclohex-2-enon
☐	1-Crotonyloxymethyl-3,4,5-trihydroxycyclohex-2-enon
☐	2-Crotonyloxymethyl-4,5,6-trihydroxycyclohex-1-enon

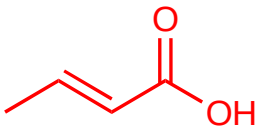
Die antitumoralen Eigenschaften von COTC sind vermutlich auf Wechselwirkungen mit dem Biomolekül Glutathion zurückzuführen, das in Krebszellen in erhöhter Konzentration vorkommt und für das Entgiftungssystem der Zellen relevant ist. Eine zentrale Rolle im Wirkungsmechanismus spielt dabei eine Thiol-Gruppe in Glutathion, welches daher folgend als G-SH abgekürzt wird.



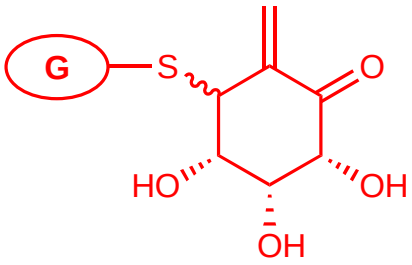
COTC reagiert zunächst mit Glutathion zu einem Intermediat B, das ein äußerst reaktives Alkylierungsmittel darstellt und mit vielen Zellbestandteilen wie Thiolgruppen in Enzymen oder Aminogruppen in DNA reagiert und diese so inaktiviert.

c) *<u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C**. Verwende dabei dieselbe Schreibweise für die vorkommenden Biomoleküle wie in der Abbildung.*

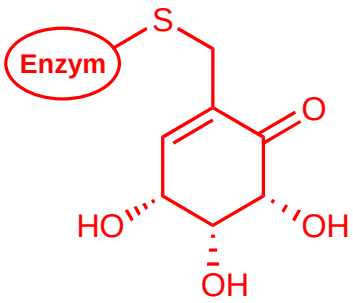
A



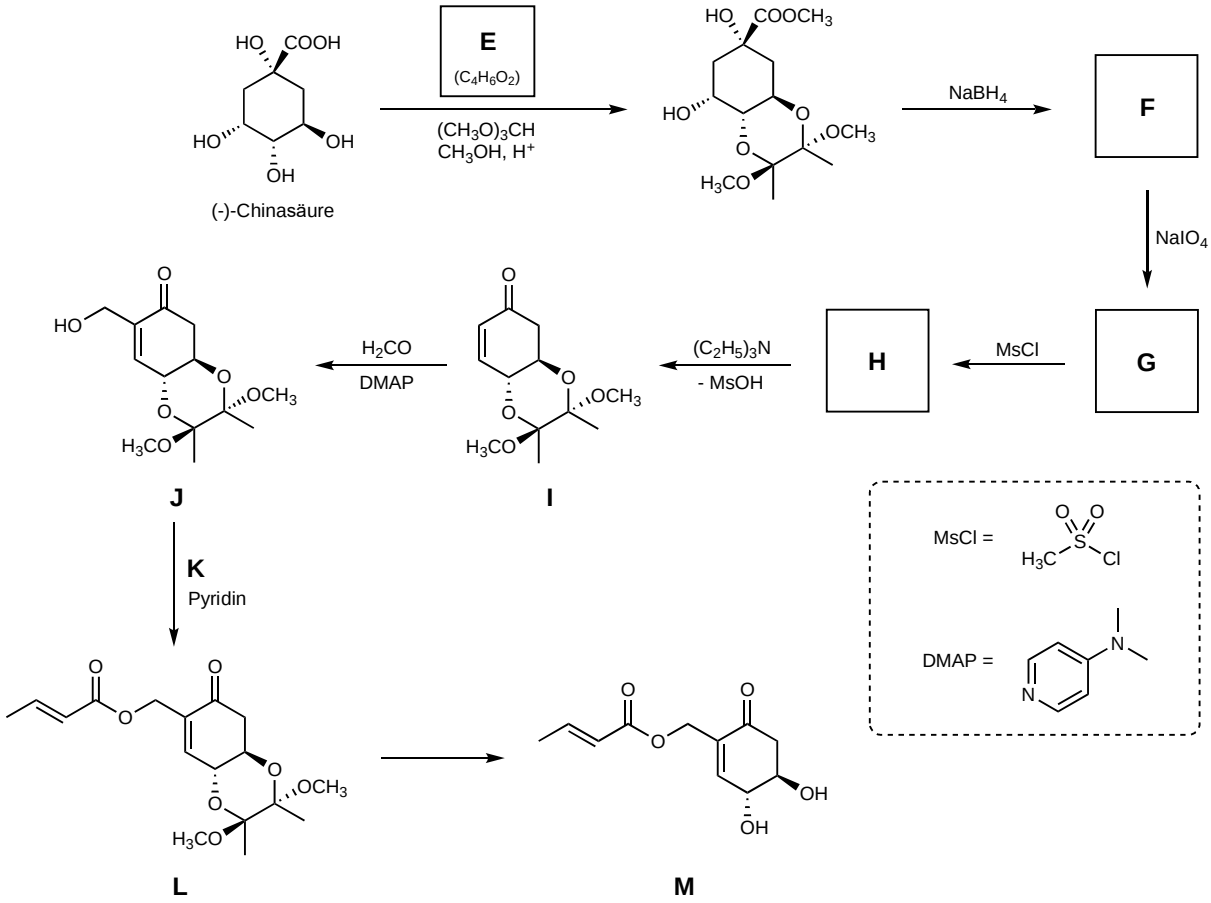
B



C



Um genauer zu erforschen, welche Faktoren die antitumorale Aktivität von COTC beeinflussen, haben Wissenschaftler bereits eine Reihe von Derivaten der Verbindung synthetisiert. Eines davon ist Verbindung **M**, die ausgehend von dem chiralen Naturstoff (–)-Chinasäure dargestellt werden kann.



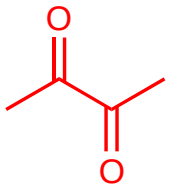
Im ersten Schritt der Synthese werden zwei der Hydroxygruppen in Chinasäure geschützt.

d) Wie heißt die funktionelle Gruppe, durch die die betroffenen Hydroxygruppen geschützt werden? Kreuze alle richtigen Antworten an.

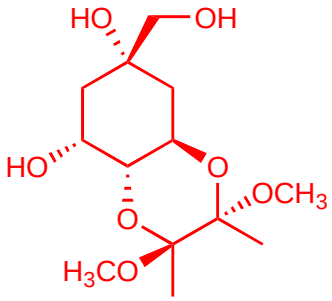
☐	X	☐	X	☐
Halbacetal	Acetal	Halbketal	Ketal	Ester

*e) Zeichne die Strukturformeln der Verbindungen **E**, **F**, **G** und **H**.*

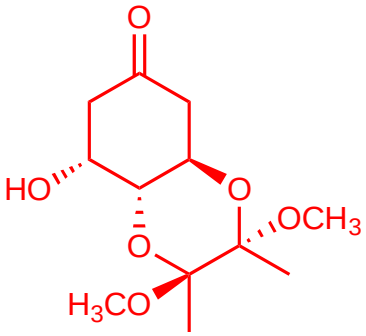
E



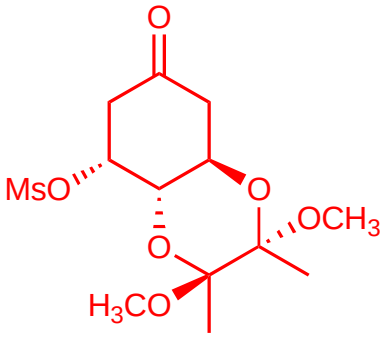
F



G

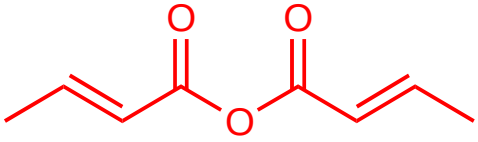


H



*f) Zeichne die Strukturformel eines sinnvollen Reagenzes **K** für die Umsetzung **J** → **L**.*

K

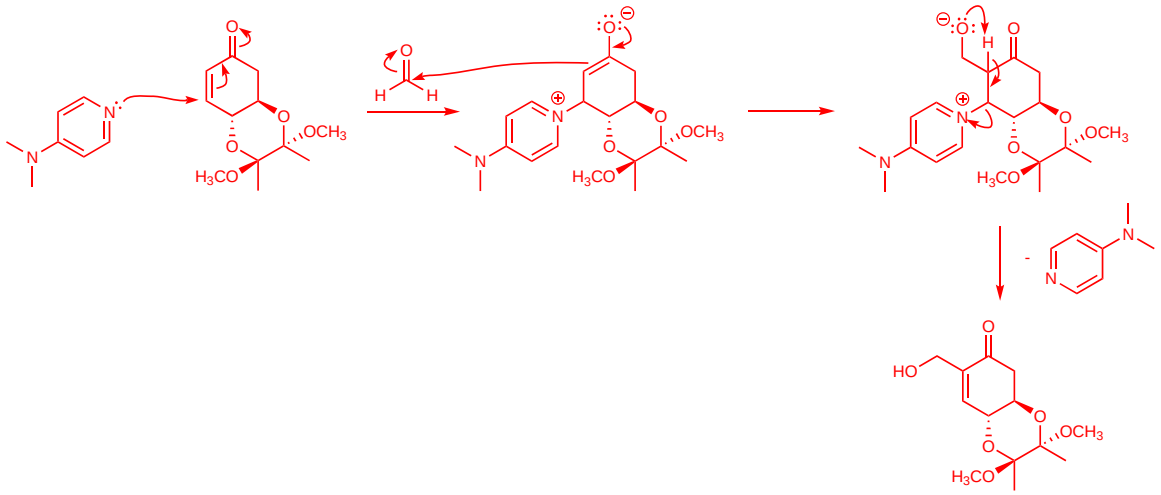


*g) Welche Reagenzien sind geeignet für die Umsetzung **L** → **M**? Kreuze alle richtigen Antworten an.*

☐	X	☐	☐	☐
OH^-, H_2O	H_3O^+, H_2O	H_2SO_4 (konz.)	NaH	$LiAlH_4$

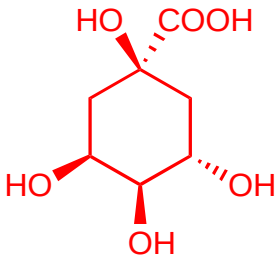
Im Schritt **I** → **J** reagiert zunächst der Katalysator DMAP mit **I**, wobei ein Intermediat entsteht, das schließlich mit Formaldehyd reagiert.

*h) Schlage einen Reaktionsmechanismus für den Schritt **I** → **J** vor.*

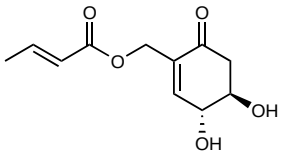


In dieser Synthese kann man die Stereochemie des Produkts leicht modifizieren. So führt etwa die Verwendung von (+)-Chinasäure, dem Enantiomer von (–)-Chinasäure, als Edukt bei sonst unverändertem Vorgehen zum Produkt **N**. Verwendet man (ausgehend von (–)-Chinasäure) im ersten Schritt statt **E** Cyclohexanon als Schutzgruppe für die Hydroxygruppen, so kehrt sich die Stereoselektivität um und die beiden cis-ständigen benachbarten Hydroxygruppen werden geschützt. Führt man ab dann die Synthese wie gezeigt durch, erhält man das Produkt **O**. **N** und **O** unterscheiden sich nur durch ihre Stereochemie von **M**.

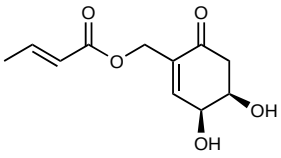
i) Zeichne die Strukturformel von (+)-Chinasäure.



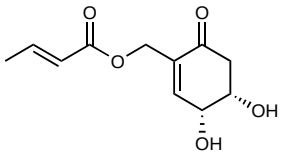
Folgend sind die vier Stereoisomere **M1** – **M4** von **M** gegeben.



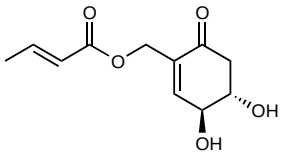
M1



M2



M3



M4

*j) Kreuze an, bei welchem der Stereoisomere **M1** – **M4** es sich um Verbindung **N** bzw. **O** handelt.*

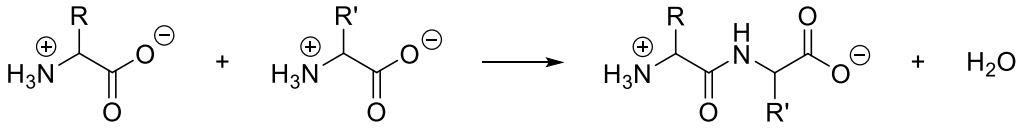
	M1	**M2**	**M3**	**M4**
Verbindung **N**	☐	☐	☐	X
Verbindung **O**	☐	X	☐	☐

*k) Kreuze an, in welchem stereochemischen Verhältnis die jeweils genannten Stereoisomere von **M** stehen.*

	M1 und **M2**	**M1** und **M3**	**M1** und **M4**	**M2** und **M3**	**M2** und **M4**	**M3** und **M4**
Enantiomere	☐	☐	X	X	☐	☐
Diastereomere	X	X	☐	☐	X	X

Aufgabe 3-18 — Aus passiv wird aggressiv – Aktivierung der Carboxylgruppe — 35 Punkte

Die Ausbildung von Peptidbindungen ist eine zentrale Reaktion in jedem Organismus. Sie ist einerseits zur Synthese von Proteinen wichtig, die im Ribosom stattfindet, wobei die Sequenz des Proteins durch eine mRNA codiert wird. Es gibt aber auch kleine Peptide, die als Toxine oder Antibiotika aktiv sind. Diese werden von nichtribosomalen Peptidsynthetasen gebildet, wobei keine mRNA notwendig ist. Neben den biogenen Aminosäuren werden häufig auch andere organische Moleküle mit eingebaut. Wir widmen uns zuerst der Peptidbindungsknüpfung zwischen zwei α-Aminosäuren:

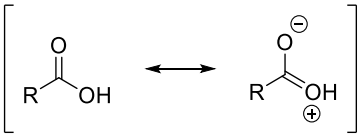
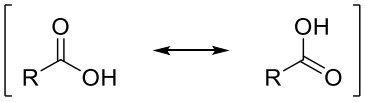


a) <u>Wähle</u> die korrekte Benennung für die gezeigte Reaktion <u>aus</u>:

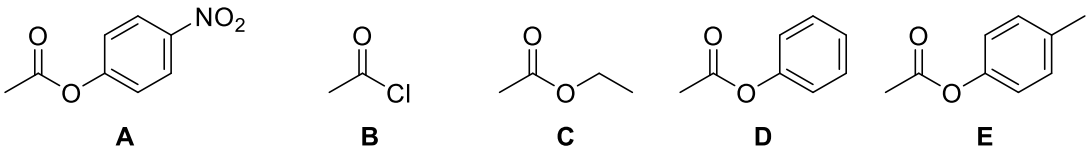
I	Koalition	☐
II	Kondensation	X
III	Sublimation	☐
IV	Epimerisierung	☐

Die gezeigte Reaktion läuft so nicht spontan ab. Die Carboxylgruppe muss vorher aktiviert werden.

b) <u>Wähle</u> die korrekte(n) Erklärung(en) für die geringe Reaktivität der Carboxylgruppe <u>aus</u>.

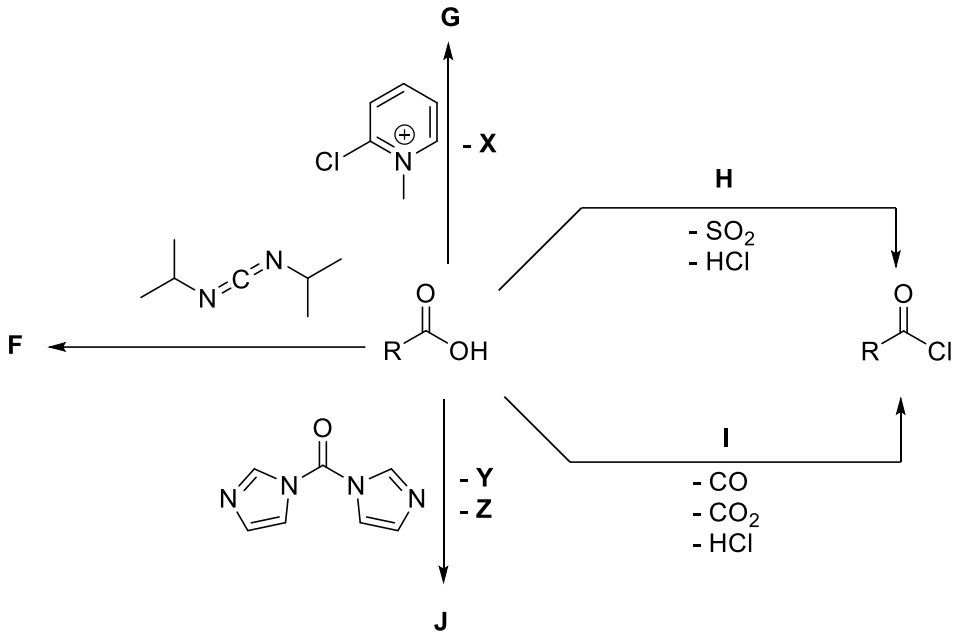
I	Die Carboxylgruppe ist durch Mesomerie stabilisiert. Es existieren zwei Grenzstrukturen: 	X
II	Die Carboxylgruppe ist durch Mesomerie stabilisiert. Es existieren zwei Grenzstrukturen: 	☐
III	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den -I-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐
IV	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den +I-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐
V	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den -M-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	☐
VI	Der Carbonylkohlenstoff erhält durch den +M-Effekt der OH-Gruppe zusätzliche Elektronendichte und kann so schwerer durch das Nukleophil angegriffen werden.	X

c) Ordne die folgenden Carbonsäurederivate nach ihrer Reaktivität.



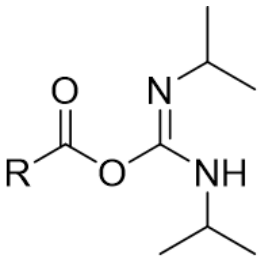
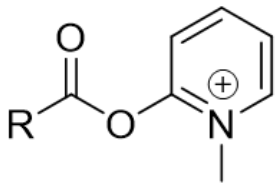
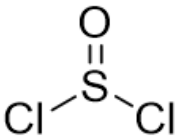
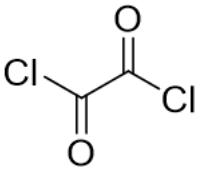
B>A>D>E>C

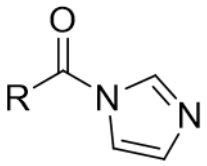
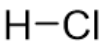
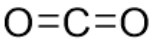
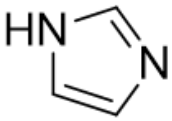
Im Labor gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, aktivierte Carbonsäurespezies zu synthetisieren.



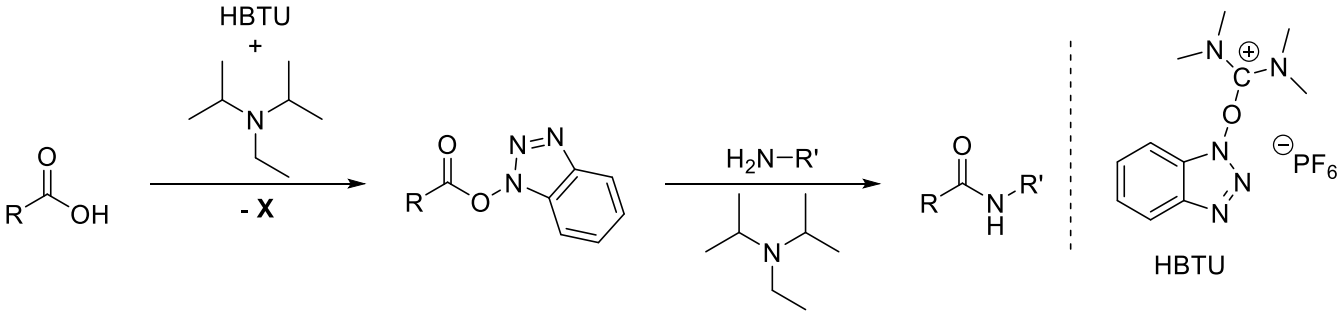
*d) Gib die Strukturformeln von **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **X**, **Y** und **Z** an.*

*Hinweis: **X** und **Y** sind Gase, **Z** ist ein Heterocyclus.*

F 	**G** 
H 	**I** 

J 	**X** 
Y 	**Z** 

Eine beliebte Klasse von Aktivierungsreagenzien sind Uroniumsalze (z.B. HBTU). Bei der Reaktion muss beachtet werden, dass das Nukleophil (in diesem Fall das primäre Amin) erst hinzugegeben wird, wenn HBTU vollständig mit der Carbonsäure reagiert hat.



e) Erkläre diesen Befund mithilfe mechanistischer Betrachtungen. Gehe dazu schrittweise vor:

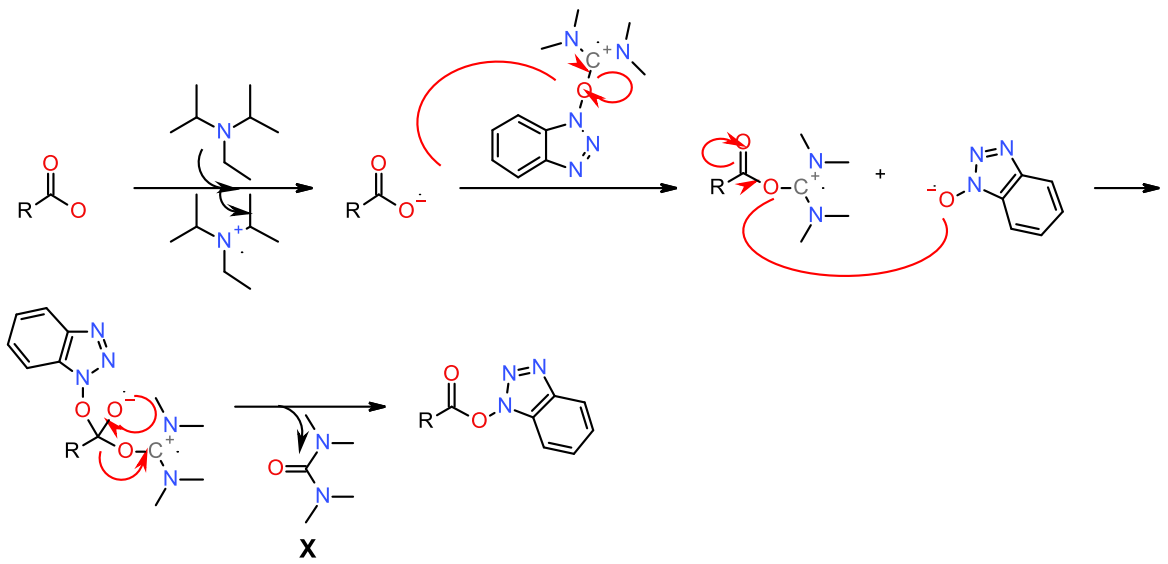
i. Skizziere zuerst den Mechanismus der Aktivierung der Carbonsäure mit HBTU.

ii. Skizziere den Mechanismus der Reaktion der aktivierten Carbonsäure mit dem Amin, welche zur Ausbildung der Peptidbindung führt.

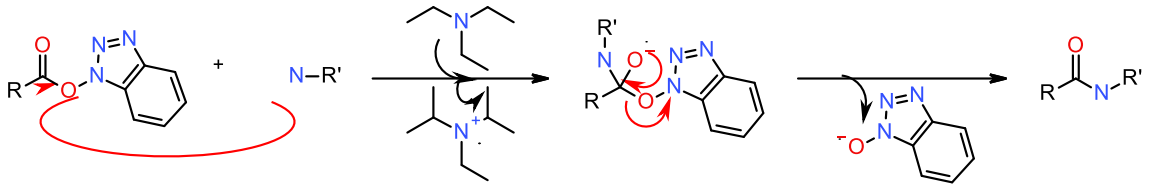
iii. Skizziere den Mechanismus der Nebenreaktion die zwischen dem Amin und HBTU stattfinden kann.

*Hinweise: Die Triebkraft der Reaktion zwischen HBTU und der Carbonsäure ist die Bildung eines stabilen Harnstoffderivats **X**. Bei der Nebenreaktion entsteht nicht das Harnstoffderivat, aber eine Verbindung, die strukturell ähnlich ist.*

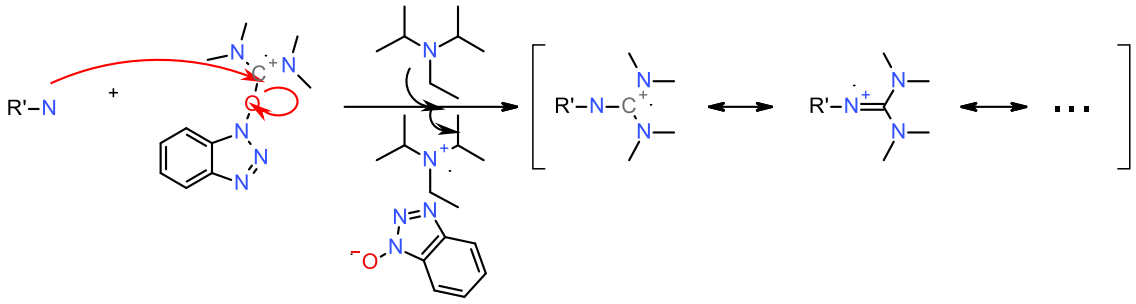
i) Aktivierung mit HBTU:



ii) Ausbildung der Peptidbindung:

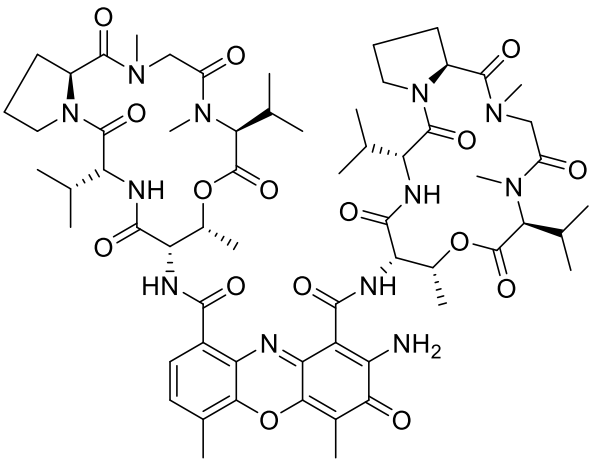


iii) Nebenreaktion mit HBTU:



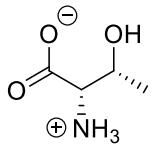
Das Amin reagiert mit HBTU zu einem Guanidinum-Ion (Name ist nicht gefragt).

Ein Beispiel für ein nicht ribosomales Peptid ist das Zytostatikum Actinomycin D, welches von Streptomyces parvulus gebildet wird. Es enthält neben α-Aminosäuren auch andere Bausteine.

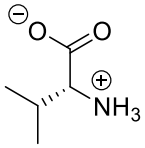


Actinomycin D

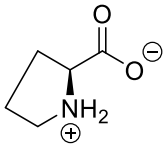
f) <u>Zeichne</u> die Strukturformeln der α-Aminosäuren, die in Actinomycin D vorkommen. Achte auf die korrekte Darstellung der Stereochemie.



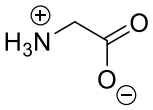
L-Threonin



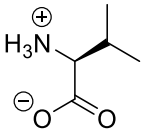
D-Valin



L-Prolin



Glycin



L-Valin

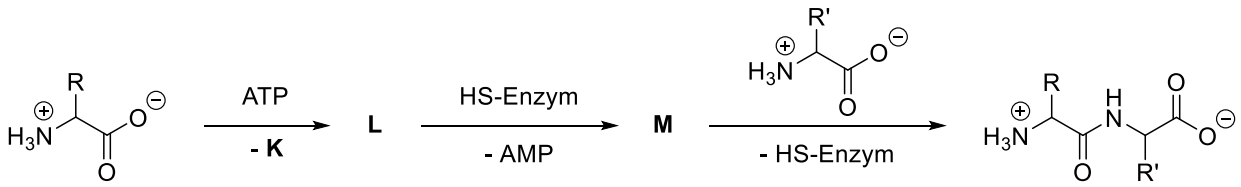
Hinweis: Namen sind zusätzliche Information und waren nicht gefragt.

Bei der nicht ribosomalen Peptidsynthese werden die Carboxylgruppen als Thioester aktiviert, im Gegensatz zur Proteinbiosynthese, bei der Ester verwendet werden.

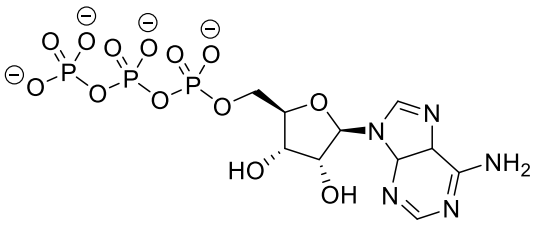
g) Wähle die korrekte(n) Aussag(en) über Ester und Thioester aus.

I	Schwefel hat eine geringere Elektronegativität als Sauerstoff. Damit ist die C-O Bindung im Ester stärker polarisiert und Ester sind somit reaktiver als Thioester.	☐
II	Schwefel hat einen schwächeren –I Effekt als Sauerstoff, wodurch das Carbonyl-C schwächer positiv geladen ist. Ester können dadurch leichter nukleophil angegriffen werden.	☐
III	Schwefel steht eine Periode tiefer als Sauerstoff und besitzt damit deutlich größere Valenzorbitale mit vielen Elektronen, welche das Carbonyl-C vor ebenfalls negativen bzw. negativ polarisierten Nukleophilen abschirmen, wodurch Ester reaktiver sind als Thioester.	☐
IV	Schwefel steht eine Periode tiefer als Sauerstoff und hat damit deutlich größere Valenzorbitale, welche schlechter mit den kleineren Orbitalen des Carbonyl-C überlappen können, wodurch die Mesomeriestabilisierung bei Estern deutlich besser ausgeprägt ist. Thioester sind damit reaktiver.	X
V	Schwefel steht eine Periode tiefer als Sauerstoff und hat damit deutlich größere Valenzorbitale. Die negative Ladung im Thiolat ist damit über einen größeren Bereich verteilt als bei Alkoholaten und damit besser stabilisiert. Thiolate sind bessere Abgangsgruppen als Alkoholate.	X
VI	Die C-S Bindung hat eine geringere mittlere Bindungsenergie als die C-O Bindung. Dadurch lässt sich eine C-S Bindung leichter spalten und Thioester werden deshalb leichter nukleophil angegriffen als Ester.	☐

Im Folgenden ist die nichtribosomale Synthese eines Dipeptids dargestellt.

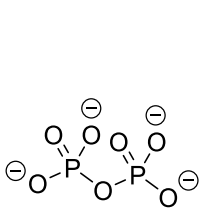


ATP:

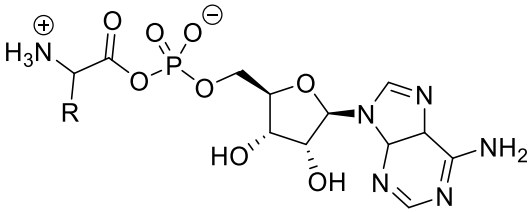


*h) Gib die Strukturformeln von **K**, **L** und **M** an.*

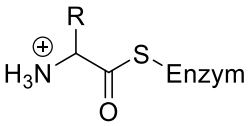
*Hinweis: **K** ist ein anorganisches Molekül.*



K



L



M

Internationale ChemieOlympiade

Klausur zur vierten Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Schülercode: _____

Bundesland: _____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	300 min.
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte!
Atommassen	Benutze nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird gewertet!
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

Aufgabe 4-01 Dreckige Chemikalien 25 Punkte

Magnetit (Eisen(II,III)-oxid) wird durch Brennen einer Mischung aus Eisen(III)-oxid und Eisen(II)-oxid unter Luftausschluss im Ofen synthetisiert. Das verwendete Eisen(II)-oxid beinhaltet laut Hersteller eine Verunreinigung mit einem unbekannten Übergangsmetallnitrat $M(NO_3)_2$, wobei M in der Verhältnisformel das unbekannte Übergangsmetall bezeichnet.

Zur Identifikation des Metalls in der Verunreinigung wurde ein qualitativer Ionennachweis durchgeführt. Dazu wird eine kleine Probenmenge in ein Reagenzglas gegeben, mit Blei(IV)-oxid und Schwefelsäure versetzt und für einige Zeit erhitzt. Nach Abkühlen wird die dunkle Masse im Reagenzglas mit Wasser versetzt, woraufhin sich eine violette Färbung zeigt.

a) ***Identifiziere*** *das Übergangsmetall M, welches im verwendeten Eisen(II)-oxid als Nitrat in der Verunreinigung vorliegt.*

b) ***Gib*** *eine Reaktionsgleichung für den beschriebenen Prozess zur Identifikation des unbekannten Übergangsmetalls* ***an****, der zu der charakteristischen Färbung führt.*

Um den Gesamtstickstoffanteil in der Probe zu bestimmen, wird ein quantitatives Verfahren – die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL – in leicht abgewandelter Art durchgeführt. Dafür werden 1,384 g der Mischung mit einer pulverisierten Legierung aus Aluminium, Kupfer und Zink in wässriger, alkalischer Lösung einige Zeit milde erhitzt. Nach der milden Erhitzung wird der wässrige Kolbeninhalt zum Sieden gebracht und mittels Wasserdampfdestillation wird ein gelöstes Gas aus der Reaktionsmischung ausgetrieben. Das Destillat wird in einem anderen Kolben aufgefangen und nach Abschluss der Destillation auf 25,00 mL aufgefüllt. Anschließend wird es mit 0,150-molarer Salzsäure titriert. Der Verbrauch der Maßlösung beträgt 9,91 mL.

c) ***Beschreibe*** *kurz, was die Legierung aus Aluminium, Kupfer und Zink bewirkt.* ***Gib*** *außerdem* ***an****, was diese Legierung vorteilhafter als der Einsatz der einzelnen Legierungsbestandteile in Reinform macht.*

d) ***Berechne*** *den Massenanteil $w(N)$ des Stickstoffs in der Probe der Mischung.*

e) ***Berechne****, welche Masse an reinem, elementarem Aluminium für die ablaufende Redoxreaktion mindestens notwendig ist.* ***Nimm*** *hierfür* ***an****, dass jedes Elektron aus dem Aluminium zur Reaktion mit einem Nitration kommt und vernachlässige sämtliche Nebenreaktionen.*

Ein weiteres Destillat, welches die exakt gleiche Zusammensetzung wie das zuvor titrierte besitzt, wird nun mit Schwefelsäurelösung unbekannter Konzentration titriert. Dabei wird nach Zugabe von 12,00 mL der Schwefelsäurelösung ein pH-Wert von 2,03 gemessen.

f) ***Berechne*** *die Konzentration der Schwefelsäurelösung. Beachte, dass Schwefelsäure bezüglich der ersten Protolysestufe eine sehr starke Säure ist und vollständig zum Hydrogensulfation dissoziiert, welches wiederum dissoziieren kann.*

$\mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{HSO_4^-}) = 1{,}99$ und $\mathrm{p}K_\mathrm{S}(\mathrm{NH_4^+}) = 9{,}25$.

Tipp: Gehe für die Berechnungen von der *Elektroneutralitätsbedingung* (Summe der Konzentrationen der positiven Ladungen ist gleich der Summe der Konzentrationen der negativen Ladungen), den *Stoffmengenbilanzen* und den *Gleichgewichtskonstanten* K_S aus. (Hast du den Aufgabenteil d) nicht gelöst, nimm eine Ammoniak-Stoffmenge von $1{,}000 \cdot 10^{-3}$ mol im Destillat an.)

In der Praxis wird das Destillat zunächst in einer überschüssigen, wässrigen Säurelösung aufgefangen und danach erst einer Titration mit einer starken Säure oder starken Base als Maßlösung unterzogen, um den Stickstoffgehalt der Probe zu bestimmen. Für die Wahl der Säure zum Auffangen des Destillats kommt beispielsweise Schwefelsäure oder Borsäure zum Einsatz.

g) ***Gib*** *für die beiden Säuren (Schwefelsäure und Borsäure) jeweils* ***an****, ob die für die anschließende Titration genutzte Maßlösung sauren oder basischen Charakter besitzt.* ***Erkläre*** *worin der Vorteil bei der Titration bei Verwendung von Borsäure im Vergleich zur Verwendung von Schwefelsäure besteht.*

Für die Synthese des Magnetits wird ein Teil der Probe zunächst mit demineralisiertem Wasser so lange gewaschen, bis die Verunreinigung nicht mehr in der Probe vorhanden ist. Die Probe wird danach vollständig getrocknet. Es liegen dann nur noch Eisen(II)- und Eisen(III)-oxid in der Probe vor. Anschließend werden 3,649 g der erhaltenen Pulvermischung unter Luftausschluss im Ofen gebrannt. Es resultieren 3,625 g reines Eisen(II,III)-oxid.

Im Ofen laufen dabei folgende chemische Reaktionen ab:

$$6\ Fe_2O_3 \longrightarrow 4\ Fe_3O_4 + O_2$$

$$6\ FeO + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_3O_4$$

$$Fe_2O_3 + FeO \longrightarrow Fe_3O_4$$

h) ***Gib*** *das Massenverhältnis von Eisen(III)-oxid zu Eisen(II)-oxid in der verunreinigungsfreien, getrockneten Probe vor dem Brennen im Ofen* ***an***.

Aufgabe 4-02 Alu Baba und die 40 Ionen: Die wundersame Geschichte vom wunderbaren Aluminium 34,5 Punkte

Kapitel I: Was zuvor geschah…

Ein bekannter Nachweis von Aluminium ist die Herstellung des Pigments „Thénards Blau“, ein Cobaltspinell. Der Nachweis wird durchgeführt, indem etwas Probensubstanz (mit $Al(OH)_3$ oder Al_2O_3) und eine sehr geringe Menge Cobalt(II)-nitrat gemischt und dann in einem feuerfesten Gefäß ausgeglüht werden.

a)

i. ***Gib*** *die Reaktionsgleichung für die Festkörpersynthese von „Thénards Blau“, ausgehend von Al(OH)3 oder Al2O3 und Cobalt(II)-nitrat* ***an****.*

ii. ***Nenne****, worauf die Farbigkeit des Cobaltspinells beruht.*

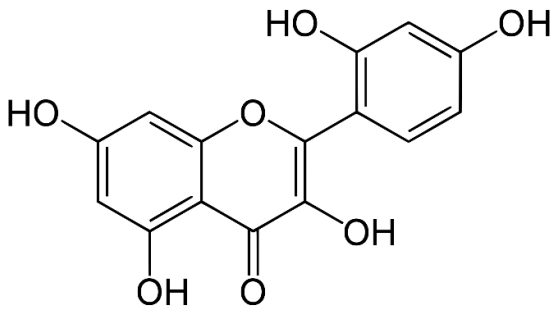
Ein alternativer Nachweis von Al^{3+} ist die Herstellung eines Morin-Farblacks. Bei der Herstellung reagiert ein Al^{3+}-Ion mit drei Molekülen Morin, sodass sich ein fluoreszierender Chelat-Komplex bildet. Im Morin-Molekül gibt es mehrere Strukturelemente, die drei geeignete Bindungsstellen für einen Chelatkomplex mit Al^{3+} bereitstellen könnten.

b)

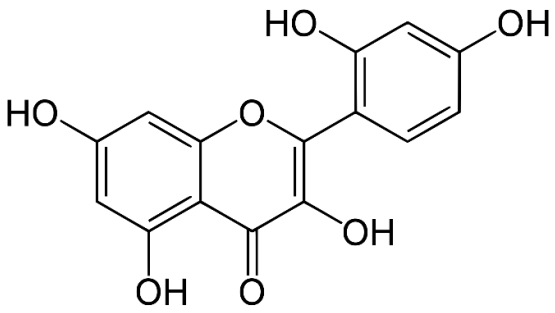
i. ***Markiere*** *alle diese Strukturelemente, an denen sich ein Chelatkomplex bilden kann.*

ii. ***Markiere*** *das Paar Bindungsstellen, das bei der Komplexbildung bevorzugt werden sollte, wenn sterische Wechselwirkungen zur Abwägung herangezogen werden.*

i)

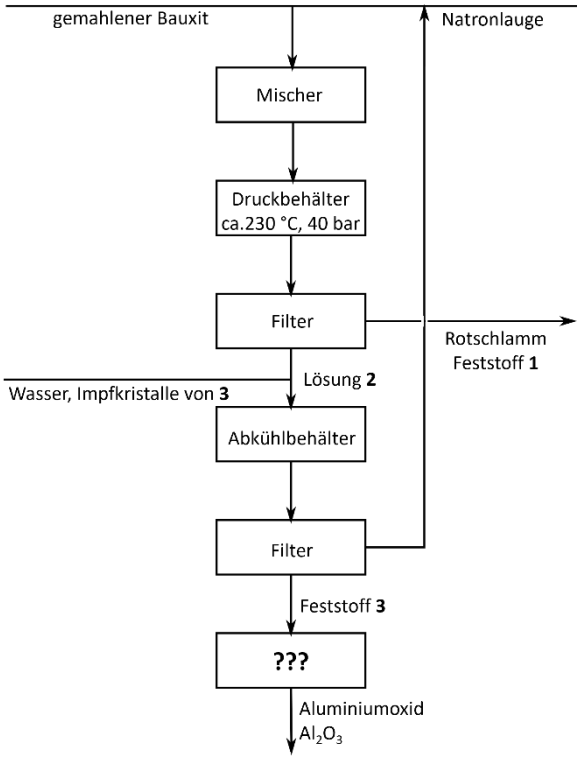


ii)



Kapitel II: Der Aluminiumsynthese erster Teil

Die Aluminiumherstellung ist ein ressourcenintensiver Prozess. Hohe Energie- und Chemikalienbedarfe gehen einher mit Nebenprodukten, die eine Belastung für die Umwelt darstellen können. Technisch wird Aluminium aus Aluminiumoxid hergestellt, welches aus mineralischen Quellen, vor allem roter Bauxit (AlO(OH) verunreinigt mit bis zu 25 % Fe_2O_3 und weiteren Oxiden) gewonnen wird. Das Bayer-Verfahren zur Al_2O_3-Herstellung aus Bauxit ist im folgenden Prozessfließbild dargestellt.



c) ***Gib*** *die Summenformeln der hauptsächlichen Zwischen- und Nebenprodukte* ***1***, ***2*** *und* ***3*** ***an***.

Spezies **3** verhält sich amphoter.

d) ***Erläutere*** *den Begriff Amphoterie am Beispiel von Reaktionen von* ***3***. ***Erkläre*** *kurz und* ***gib*** *die zugehörigen Reaktionsgleichungen* ***an***. ***Nenne*** *genau zwei weitere chemische Verbindungen, die die gleiche Amphoterie zeigen wie* ***3***.

e) ***Kreuze an***, *welches technische Verfahren für den Schritt von* ***3*** *zu* Al_2O_3 *angewendet wird und* ***gib*** *die Reaktionsgleichung für diesen Schritt* ***an***.

Aluminothermisches Verfahren	Filtration	Gefriertrocknung	Kalzinierung	Umkehrosmose
☐	☐	☐	☐	☐

Bauxit enthält je nach Lagerstätte unterschiedliche Massenanteile an SiO_2, welches im Bayer-Verfahren zum Natriumsilicataluminat $[Na_2(Al_2SiO_6)\cdot 2H_2O]$ reagiert.

f) ***Gib*** *die Reaktion von* SiO_2 *mit NaOH und AlO(OH) zu* $[Na_2(Al_2SiO_6)\cdot 2H_2O]$ ***an***. ***Begründe***, *warum für das Bayer-Verfahren bevorzugt Si-arme Bauxite verwendet werden.*

g) ***Beschreibe*** *zwei mögliche Umweltbelastungen, die von Rotschlamm ausgehen.*

Der Eisengehalt einer Rotschlammprobe soll bestimmt werden. Dazu werden 3,00 g der Probe aufgeschlossen, von störenden Fremdionen befreit und das verbleibende Fe^{3+}-haltige Filtrat quantitativ mit H_2SO_3 behandelt (Reaktion 1). Nach dem Austreiben von SO_2 durch Erhitzen (Reaktion 2) wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf 250 mL aufgefüllt. Je 25 mL der Lösung werden mit 0,02-molarer $KMnO_4$-Lösung (Titer = 0,998) bis zum Farbumschlag von farblos nach violett titriert (Reaktion 3). Der mittlere Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung beträgt 21,9 mL.

h) ***Schreibe*** *die Reaktionsgleichungen für Reaktion 1 und Reaktion 3* ***auf***. ***Begründe*** *kurz die Notwendigkeit von Reaktion 2.* ***Berechne*** *den Massenanteil von Eisen in der Probe.*

Zwischenspiel: Die Aktivierung von Aluminium

Etwa drei Viertel des weltweit hergestellten Aluminiumoxids wird weiter zu reinem Aluminium verarbeitet. Die Reduktion ist energetisch aufwändig, da Aluminium eine hohe Affinität zu Sauerstoff aufweist. Reines Aluminium ist durch eine dünne Passivierungsschicht vor weiterer Oxidation geschützt. Für manche Reaktionen muss es daher aktiviert werden. Das kann durch Herstellung von Aluminiumamalgam (AlHg) geschehen.

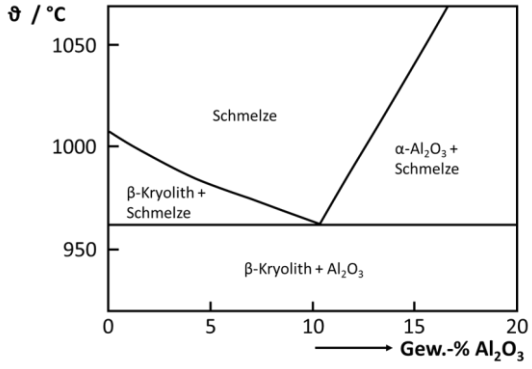
i) ***Formuliere*** *die Reaktionsgleichung für die Zersetzung von Aluminiumamalgam mit Wasser.*

Kapitel III: Der Aluminiumsynthese zweiter Teil

Ein großer Teil des industriell hergestellten Al_2O_3 wird mittels Schmelzflusselektrolyse (Hall-Héroult-Prozess) weiter zu reinem Aluminium verarbeitet. Dabei werden Graphit-Elektroden genutzt.

j) ***Stelle*** *die Redoxgleichung für die Aluminiumelektrolyse* ***auf****.*

Reines Aluminiumoxid hat eine Schmelztemperatur von 2045 °C. Um die Temperatur zu reduzieren, wird im Hall-Héroult-Prozess vor der Elektrolyse eine bestimme Menge Kryolith ($Na_3[AlF_6]$) beigemischt. Rechts ist das Phasendiagramm dieses binären Gemisches gezeigt. Es wird eine Mischung verwendet, die einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt hat. Das ist am Koexistenzpunkt „Schmelze – reine Phase A – reine Phase B“ der Fall.



k) ***Gib an***, *wie ein Gemisch an diesem Koexistenzpunkt genannt wird.*

l) ***Gib an***, *welchen Gewichtsanteil (in %) Kryolith in diesem Gemisch hat.*

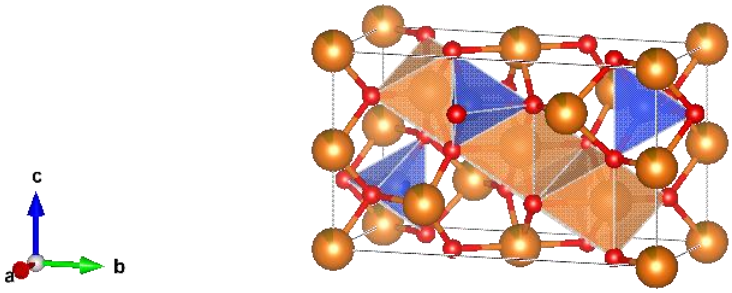
m) ***Zeige*** *mithilfe der Gibbs'schen Phasenregel, dass die Koexistenz von Schmelze und beiden reinen Phasen nur in einem Punkt möglich ist. Hinweis: Beachte, dass der Druck hier kein verfügbarer Freiheitsgrad ist, und passe die Gibbs'sche Phasenregel entsprechend an.*

In einer industriellen Elektrolyseanlage fließt ein Strom von 300 kA.

n) ***Berechne***, *wie lange die Elektrolyse pro Tonne reinem Al betrieben werden muss.*

Aufgabe 4-03 (Un-)Gewöhnliche Silikate 34 Punkte

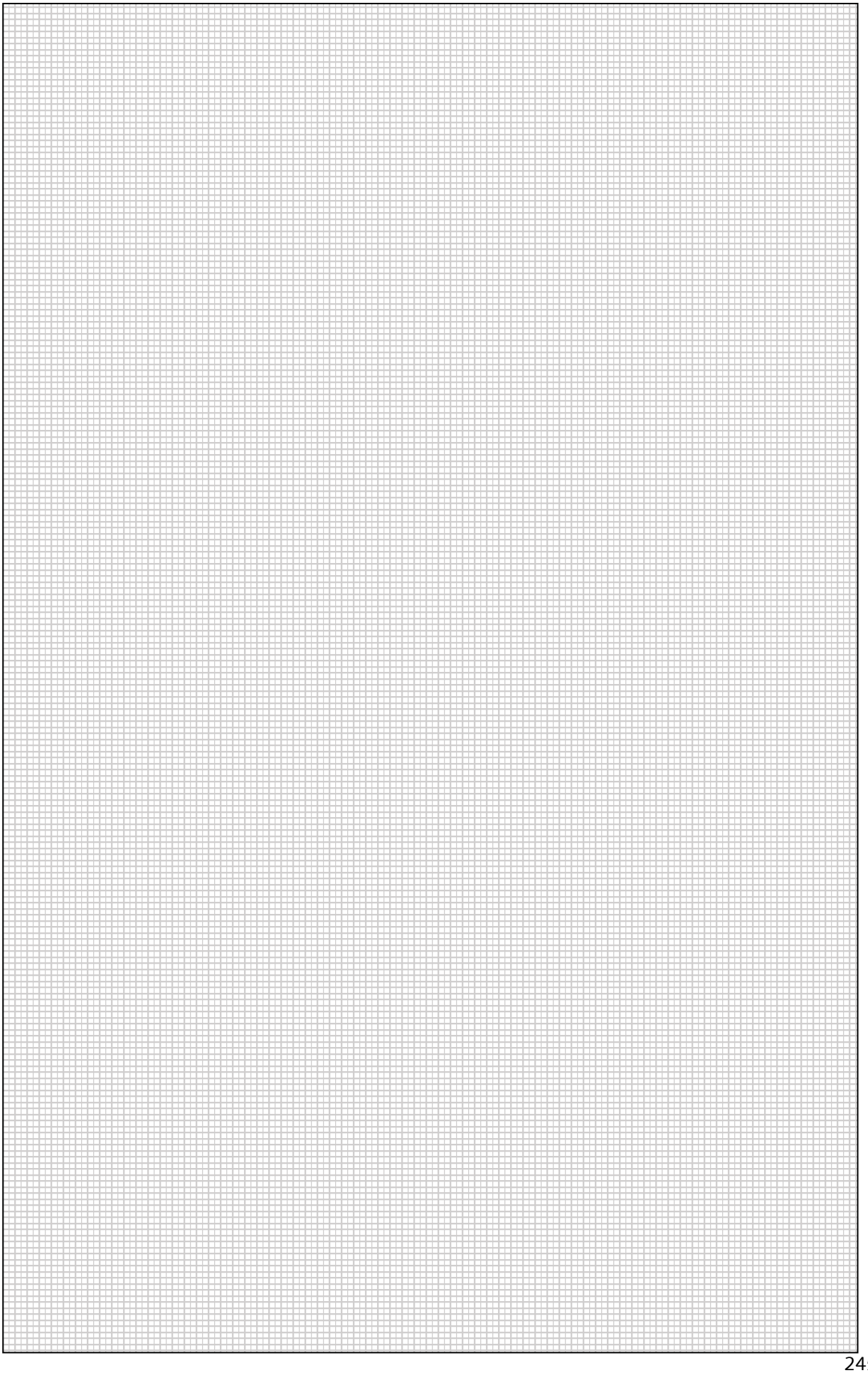
Es gibt Theorien zur Entstehung von biologischem Leben auf der Erde, in denen poröse Mineralien eine entscheidende Rolle als Katalysatoren für die Bildung von Biopolymeren gespielt haben. Die postulierten katalytischen Eigenschaften involvieren dabei sowohl die Gegenwart von Übergangsmetallkationen im Mineral, als auch topologische Effekte durch die Beschaffenheit der Poren. Ein bekanntes Mineral, das in diesem Zusammenhang von Bedeutung ist, ist Olivin. Bei Olivin handelt es sich um eine Gruppe von Mischkristallen mit der Zusammensetzung $(Mg,Fe)_2SiO_4$, die eine Mischreihe bilden, an deren Enden die Minerale Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4) stehen. Sie kristallisieren in der Raumgruppe *Pbnm* (Nr. 62) und der gezeigten Kristallstruktur. In der nachstehenden Tabelle sind die Gitterparameter für Olivin mit ausgewählten Zusammensetzungen ($Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$) gegeben.



Struktur von Olivin: Kationen, die vollständig in der Elementarzelle liegen, sind mit ihren anionischen Koordinationspolyedern gezeigt. Die gezeigte Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Rot: Sauerstoff, blau: Silizium, orange: Magnesium/Eisen

x (Eisenanteil)	2 - *x*	*a* / Å	*b* / Å	*c* / Å
0,00	2,00	4,76	10,21	5,98
0,22	1,78	4,76	10,22	5,99
0,35	1,65	4,77	10,25	6,00
0,38	1,62	4,77	10,25	6,00
1,74	0,26	4,81	10,45	6,08
2,00	0,00	4,82	10,48	6,09

a) ***Untersuche*** *die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Eisenanteil x in Olivin durch grafische Auftragung und* ***bestimme*** *aus diesen Auftragungen die Gitterparameter eines Olivins mit der Zusammensetzung $Mg_1Fe_1SiO_4$. Beachte, dass es aufgrund der unterschiedlichen Größenordnung der Gitterparameter sinnvoll sein kann, mehrere Diagramme zu erstellen.*



*b) **Gib** die Ladung der Eisenionen in Olivin und deren Elektronenkonfiguration **an**.*

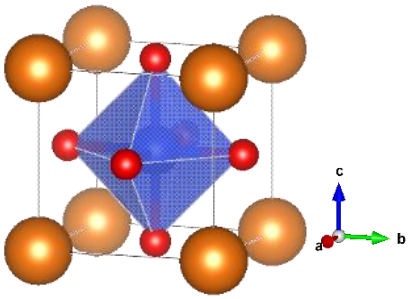
In der folgenden Tabelle sind einige Ionenradien nach Shannon in Abhängigkeit von Ionenladung, Koordination und Spinzustand (HS = High Spin, LS = Low Spin) angegeben.

Ion	*Ladung*	*Koordination*	*Spinzustand*	*Ionenradius / Å*
Mg	*2*	*IV*	*-*	*0,57*
		V	*-*	*0,66*
		VI	*-*	*0,72*
		VIII	*-*	*0,89*
		XII	*-*	*1,21*
Fe	*2*	*IV*	*HS*	*0,63*
		VI	*LS*	*0,61*
			HS	*0,78*
		VIII	*HS*	*0,92*
	3	*IV*	*HS*	*0,49*
		VI	*LS*	*0,55*
			HS	*0,65*
		VIII	*HS*	*0,78*
	4	*VI*	*-*	*0,59*
	6	*IV*	*-*	*0,25*
Si	*4*	*IV*	*-*	*0,26*
		VI	*-*	*0,40*
O	*–2*	*VI*	*-*	*1,40*

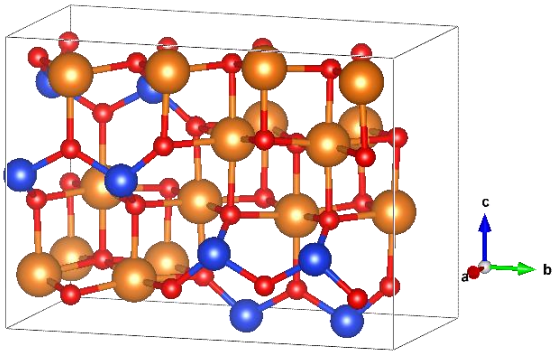
*c) **Begründe** anhand der Abhängigkeit der Gitterparameter vom Eisenanteil, ob die Eisenionen in Olivin im HS-Zustand oder LS-Zustand vorliegen. **Begründe,** welche Arten von Magnetismus für Fayalit (Fe_2SiO_4) wahrscheinlich wären. Berücksichtige dabei, dass es zwei verschiedene kristallografische Lagen gibt, auf denen die Eisenionen lokalisiert sind. Die Eisenionen sind gleichmäßig auf die beiden Lagen verteilt.*

d) ***Begründe,*** *welcher Effekt für die zunehmend grüne Färbung von Olivin mit steigendem Eisengehalt verantwortlich ist.*

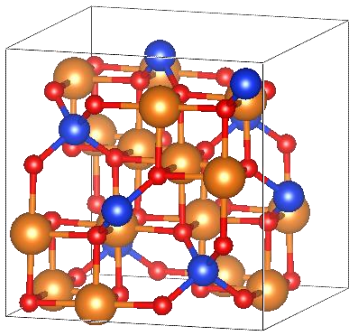
Olivine sind außerdem ein wesentlicher Bestandteil der Erdkruste. Abhängig von Druck und Temperatur durchlaufen sie Phasenumwandlungen. Forsterit zum Beispiel durchläuft die Modifikationen Wadsleyit und Ringwoodit, die die gleiche Summenformel wie Forsterit haben, aber eine andere Anzahl an Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ab einem bestimmten Druck zerfällt Forsterit dann in Bridgmanit ($MgSiO_3$) und Magnesiowüstit (MgO).



Bridgmanit: Raumgruppe $Pm\bar{3}m$
a = b = c = 3,45 Å



Wadsleyit: Raumgruppe $Imma$
a = 5,71 Å; b = 11,47 Å; c = 8,28 Å

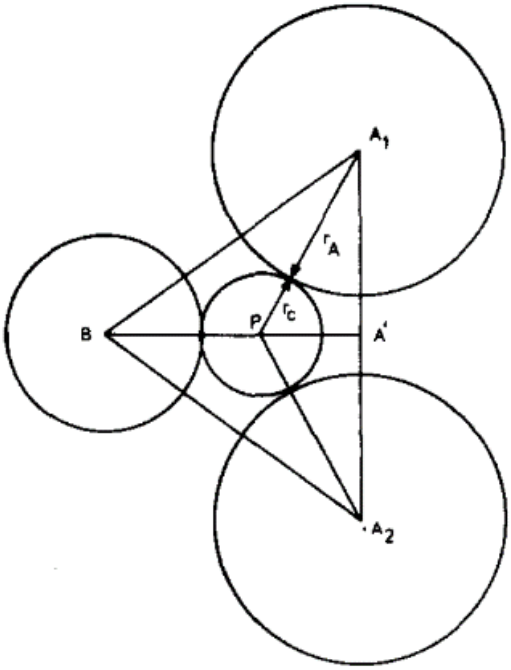


Ringwoodit: Raumgruppe $Fd\bar{3}m$
a = b = c = 8,11 Å

e) ***Berechne*** *die röntgenografische Dichte von Bridgmanit, Wadsleyit, Ringwoodit und Forsterit unter der Annahme, dass kein Eisen in den Strukturen enthalten ist.* ***Ordne*** *die 4 Minerale dann von oben beginnend nach der Tiefe in der Erdkruste, in der sie jeweils hauptsächlich vorkommen.*

Bridgmanit besitzt eine Perowskit-Struktur, welche dafür bekannt ist, dass sie leitfähig für Oxidionen wird, wenn sie Sauerstoffleerstellen enthält. Die Oxidionen müssen dabei durch das gezeigte Dreieck aus Kationen (A = Mg, B = Si) in der Struktur migrieren. Die Strecke $\overline{A_1A_2}$ entspricht dem Gitterparameter *a* der Struktur.

f) ***Berechne*** *den maximalen Radius r_c, den ein Oxidion besitzen darf, sodass es durch die Lücke zwischen den Kationen hindurchpasst. Nimm dabei an, dass sich alle Ionen wie harte Kugeln verhalten. Die benötigten Ionenradien findest du in der Tabelle zu Aufgabenteil b).*



An der Erdoberfläche verwittern Olivine mit der Zeit zu Magnesiumcarbonat, Siliziumdioxid und Eisen(III)oxid und nehmen dabei Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre auf. Es gibt daher Versuche Olivine zur CO_2-Speicherung zu verwenden.

g) ***Berechne*** *die Masse an CO_2, die von einer Tonne Olivin der Zusammensetzung $Fe_{0,2}Mg_{1,8}SiO_4$ unter der Annahme vollständiger Reaktion zu den besagten Verwitterungsprodukten gespeichert werden kann.* ***Stelle*** *hierzu zunächst eine Reaktionsgleichung mit ganzzahligen Koeffizienten für die Verwitterungsreaktion* ***auf****.*

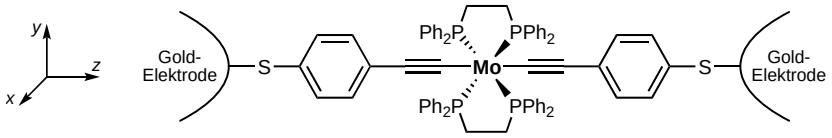
	$\Delta_f H^{\ominus}\ (298{,}15\ K) \,/\, \frac{kJ}{mol}$	$S^{\ominus}\ (298{,}15\ K) \,/\, \frac{J}{mol \cdot K}$
Fe	0	27,3
O_2	0	205,15
$MgCO_3$	– 1095,8	65,7
CO_2	– 393,5	213,8
SiO_2	– 910,7	41,5
Fe_2O_3	– 824,2	87,4
MgO	– 601,6	27,0
Mg_2SiO_4	– 2170,2	95,45

h) ***Berechne*** *aus den angegebenen thermodynamischen Daten die Mindesttemperatur, die nötig ist, um das in Magnesiumcarbonat gebundene CO_2 in Anwesenheit von Siliciumdioxid unter Rückgewinnung von Forsterit (Mg_2SiO_4) wieder freizusetzen. Nimm dabei an, dass Bildungsenthalpie und -entropie näherungsweise temperaturunabhängig sind.*

Aufgabe 4-04 Allerlei vom Transistor 32 Punkte

Teil I: Der vielleicht kleinste Transistor der Welt?

Damit mehr Transistoren auf einen Chip passen, werden Jahr für Jahr kleinere Transistoren entwickelt. Da die Größe eines Transistors bald die Größenordnung von Atomen erreichen könnte, wird intensiv an Transistoren geforscht, die nur aus wenigen Atomen bestehen. Eine Gruppe von Wissenschaftlern hat solche Transistoren gebaut, indem sie eine Komplexverbindung zwischen zwei Goldelektroden platziert haben. Durch Änderungen der magnetischen und elektrochemischen Bedingungen kann gezielt der Ladungs- und Spinzustand des komplexierten Metallions manipuliert werden und so Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Systems genommen werden.



a) ***Zeichne*** *in die Abbildung auf deinem Antwortbogen für* Mo^{II} *und* Mo^{III} *jeweils die Elektronenbesetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld für high- sowie low-spin* ***ein***. ***Gib*** *für jeden der vier Fälle den resultierenden Gesamtspin* ***an***.

Mo^{II} / high-spin	Mo^{II} / low-spin	Mo^{III} / high-spin	Mo^{III} / low-spin

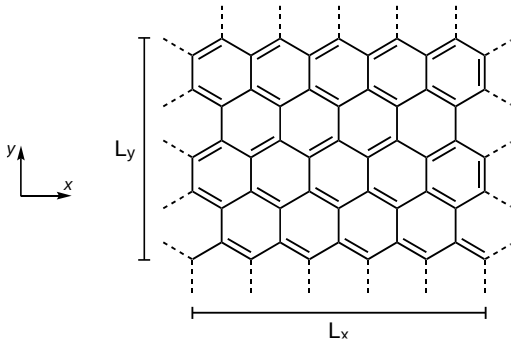
b) *Tatsächlich liegt im obigen Komplex kein perfekt oktaedrisches Ligandenfeld vor. Die Liganden sind entlang der z-Achse etwas näher an das Zentralatom herangerückt, was zu einer weiteren Aufspaltung zuvor entarteter d-Orbitale führt.* ***Skizziere*** *qualitativ die Aufspaltung der d-Orbitale im betrachteten Ligandenfeld und* ***beschrifte*** *die Orbitale eindeutig.*

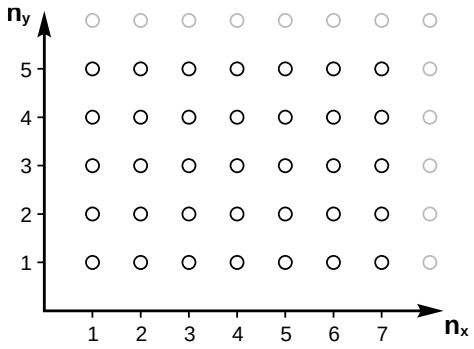
<u>Teil II</u>: Graphen-Transistoren gegen Alkohol-Exzesse?

Neuartige Graphen-Feldeffekt-Transistoren profitieren von den besonderen elektrischen Eigenschaften von Graphen, von denen wir einige anhand einfacher Modelle herleiten können. Da Graphen aus sehr vielen in einer Ebene angeordneten sp^2-hybridisierten C-Atomen besteht (vgl. Abbildung links), können wir annehmen, dass die π-Elektronen vollständig delokalisiert sind und sich frei in einer 2D-Box bewegen. Dafür gibt gemäß dem ‚Teilchen in der Box'-Modell folgender Ausdruck die möglichen Energieniveaus an, die jeweils von zwei Elektronen besetzt werden können:

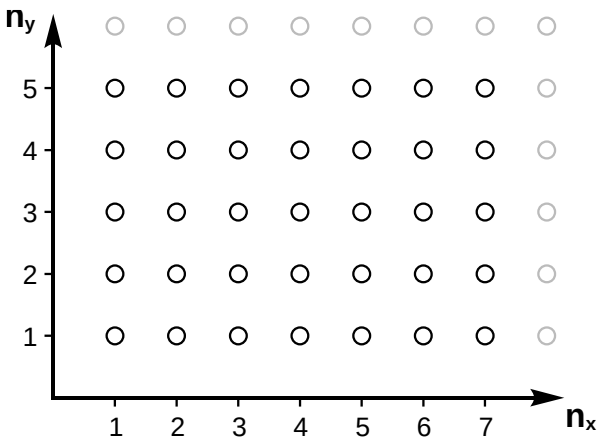
$$E_{n_x,n_y} = \left(\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2} + \frac{{n_y}^2}{{L_y}^2}\right) \cdot \frac{h^2}{8 \cdot m_e}$$

Dabei sind n_x, n_y natürliche Quantenzahlen, L_x und L_y bezeichnen die Abmessungen der Box in x- und y-Richtung, h ist die Planck-Konstante und m_e die Elektronenmasse. Die so berechneten Energieniveaus können als Punkte auf einer Ebene dargestellt werden (vgl. Abbildung rechts). In einer quadratischen Box ist der Abstand eines Punkts vom Ursprung dabei proportional zur Quadratwurzel der Energie des Niveaus, das durch den Punkt repräsentiert wird.





c) *Betrachte eine quadratische 2D-Box, in der die 13 untersten Energieniveaus vollständig mit Elektronen besetzt sind.* ***<u>Markiere</u>*** *in der Abbildung auf deinem Antwortbogen alle besetzten Energieniveaus und* ***<u>gib</u>*** *jeweils alle Kombinationen von n_x und n_y* ***<u>an</u>****, die zum höchsten besetzten bzw. niedrigsten unbesetzten Energieniveau des Systems gehören.*



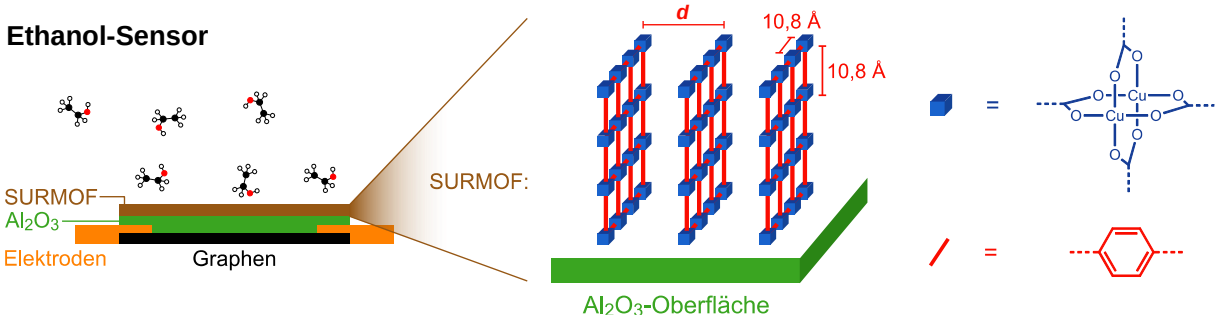
In Systemen mit vielen Elektronen gibt es kein einzelnes höchstes besetztes Energieniveau, sondern vielmehr mehrere Zustände mit fast gleicher Energie. Diese höchsten besetzten Energieniveaus legen das sogenannte Fermi-Niveau fest. Alle darüber liegenden Energieniveaus sind unbesetzt.

*d) Betrachte eine quadratische Graphenschicht mit der Seitenlänge 20 nm und einer C-C-Bindungslänge von 142 pm. **Berechne** die Anzahl der π-Elektronen in der Graphenschicht. Vernachlässige dabei zur Vereinfachung die Elektronen am Rand der Schicht.*

e) Berechne das Fermi-Niveau der Graphenschicht aus Aufgabe d). Falls du d) nicht lösen konntest, verwende 12.000 für die Anzahl der π-Elektronen.

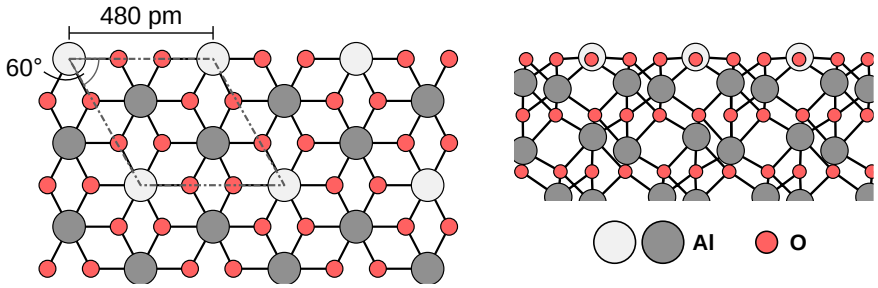
Tipp: Ein Kreis mit Radius R um den Ursprung besitzt in der betrachteten Ebene die Gleichung $n_x{}^2 + n_y{}^2 = R^2$ und die Fläche $A = \pi \cdot R^2$.

Eine Besonderheit von Graphen ist, dass dessen Eigenschaften empfindlich auf äußere Einflüsse reagieren, was es zu einem aktiven Sensormaterial macht. Beispielsweise ist es Forschern gelungen, Sensoren auf Graphenbasis herzustellen, die äußerst empfindlich auf Ethanol reagieren. Dazu wurde auf der Graphenschicht eines Transistors eine dünne Schicht Aluminiumoxid (Al_2O_3) aufgetragen, auf der wiederum eine SURMOF-Schicht (SURface-anchored Metal-Organic Framework) aus Cu^{II}- und Terephthalat-Ionen liegt. Das SURMOF ist schichtartig aufgebaut, wie die folgende Abbildung schematisch zeigt.



f) Die Dichte des betrachteten SURMOFs beträgt 1,157 $g \cdot cm^{-3}$. ***Berechne*** *ausgehend davon den Abstand d zweier Schichten in der SURMOF-Struktur.*

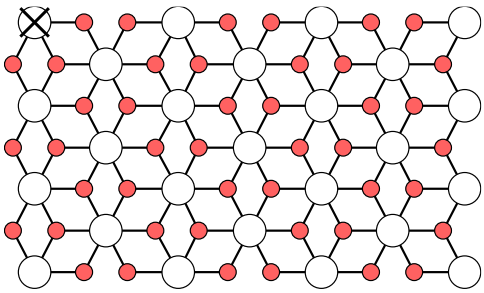
Wird der Sensor nun einem ethanolhaltigem Gasstrom ausgesetzt, so lagert sich Ethanol in die SURMOF-Schicht ein und gelangt schließlich zur Aluminiumoxid-Schicht, an der es an Al^{III}-Ionen koordiniert. Die Abbildung zeigt die glatte Oberfläche von Aluminiumoxid in der Draufsicht (links, mit eingezeichneter Elementarmasche) und Seitenansicht (rechts).



g) ***Gib an****, in welcher Koordinationsgeometrie bzw. Ligandenfeld sich die Al^{III}-Ionen in Aluminiumoxid befinden.*

Gemäß dem Modell der Langmuir-Isotherme bilden die adsorbierten Ethanol-Moleküle eine einzelne Schicht, in der jedes Ethanol-Moleküle an genau ein Al^{III}-Ion koordiniert. Dabei werden bis zu einem Viertel der sich an der Oberfläche befindlichen Al^{III}-Ionen mit Ethanol besetzt.

h) ***Zeichne*** *in die Abbildung auf dem Antwortbogen die Besetzung der Aluminiumoxid-Oberfläche bei maximaler Bedeckung mit Ethanol* ***ein****, indem du alle Al-Atome, an die Ethanol koordiniert,* ***markierst****. Gehe davon aus, dass alle Adsorptionsstellen gleichwertig sind und die Ethanol-Moleküle den größten möglichen Abstand voneinander einnehmen.*



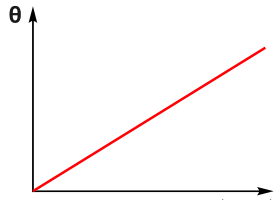
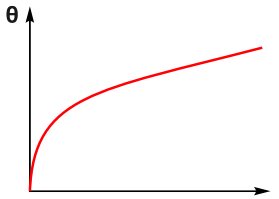
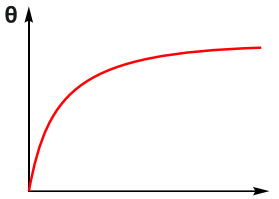
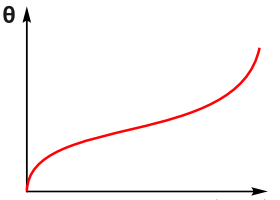
i) *Berechne das Volumen V_∞ von gasförmigem Ethanol (*298 K, 1013 hPa*), das im betrachteten Modell höchstens an eine Aluminiumoxid-Oberfläche mit Flächeninhalt* 1,0 cm^2 *adsorbieren kann.*

Nach der Langmuir-Isotherme hängt der relative Bedeckungsgrad θ der Adsorptionsstellen einer Oberfläche folgendermaßen mit dem Partialdruck p des Adsorbates zusammen:

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} = \frac{\alpha \cdot p}{1 + \alpha \cdot p}$$

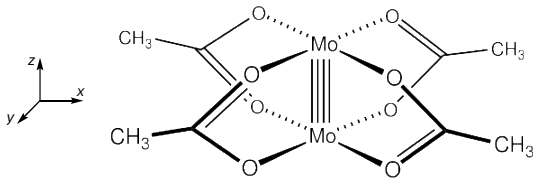
Dabei ist V das adsorbierte Volumen, V_∞ das adsorbierte Volumen bei maximalem Bedeckungsgrad und α eine Konstante.

*j) Welcher Graph zeigt qualitativ korrekt den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck von Ethanol und dem relativen Bedeckungsgrad gemäß der Langmuir-Isotherme? **Kreuze** die richtige Antwort **an**.*

☐	☐	☐	☐
			

Teil III: Chinese-Lantern-Komplexe

Die Art und Weise, in der die Cu^{II}-Ionen im SURMOF aus dem vorhergehenden Aufgabenteil koordiniert werden, wird aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Lampions auch als ‚Chinese lantern structure' bezeichnet. Solch eine Struktur tritt auch in der Komplexverbindung Molybdän(II)-acetat auf. Die Verbindung wurde bereits in den 1960ern durch Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit einem Überschuss von Eisessig hergestellt und fälschlicherweise zunächst für einen tetraedisch aufgebauten Komplex gehalten.



*k) **Formuliere** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Darstellung von Molybdän(II)-acetat aus Molybdänhexacarbonyl und Eisessig.*

*l) **Zeichne** den räumlichen Bau der (falschen) tetraedrischen Struktur von Molybdän(II)-acetat. **Skizziere** und **beschrifte** die Aufspaltung der d-Orbitale in diesem Komplex und zeichne die Elektronenbesetzung ein.*

Tatsächlich liegt Molybdän(II)-acetat in einer ‚Chinese-Lantern'-Struktur vor, in der die beiden Mo-Atome durch eine Vierfachbindung verbunden sind. Diese Bindung entsteht durch das Überlappen der d-Orbitale und besteht aus einer σ-, zwei π- und einer δ-Bindung.

m) ***Kreuze*** *für jedes der folgend genannten d-Orbitale* ***an****, ob es an der Ausbildung einer σ-, π-, δ- oder keiner Bindung beteiligt ist.* ***Verwende*** *dabei das Koordinatensystem aus der Abbildung, in dem die Mo-Mo-Bindung parallel zur z-Achse verläuft.*

d-Orbital	σ-Bindung	π-Bindung	δ-Bindung	Keine Bindung
d_{xy}	☐	☐	☐	☐
d_{xz}	☐	☐	☐	☐
d_{yz}	☐	☐	☐	☐
d_{z2}	☐	☐	☐	☐
d_{x2-y2}	☐	☐	☐	☐

Aufgabe 4-05 Lachgas – fürs Klima nicht zum Lachen 24 Punkte

Der Klimawandel ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Das am meisten diskutierte und sicher auch bekannteste Treibhausgas ist Kohlenstoffdioxid. Es wird in großen Mengen bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt, weshalb diese zunehmend durch erneuerbare Energien ersetzt werden sollen.

Diese Aufgabe soll sich dem Treibhausgas Lachgas widmen. Bereits bei moderaten Temperaturen kann es als ideales Gas genähert werden. Betrachtet wird 1 mol N_2O, welches isotherm bei 298 K reversibel von 10 dm^3 auf 20 dm^3 expandiert wird. Dabei gilt für die Änderung der Entropie bzw. Arbeit:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$$w = -nRT \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

a) ***Berechne*** *die zwischen System und Umgebung ausgetauschte Wärme q und Arbeit w sowie die Änderung von Temperatur ΔT, innerer Energie ΔU, Enthalpie ΔH, Entropie ΔS und freier Enthalpie ΔG im System.* ***Gib*** *die Änderung der Gesamtentropie (System+Umgebung)* ΔS_{ges} ***an***.

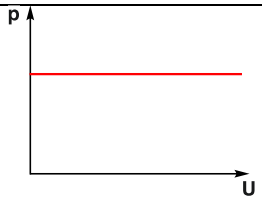
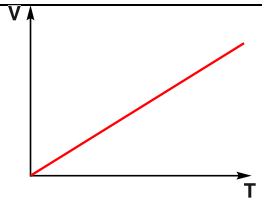
Für ideale Gase gibt es noch weitere, wichtige Zustandsänderungen.

b) ***Kreuze*** *alle richtigen Aussagen* ***an***.

i. *Für die isotherme Expansion gegen einen konstanten Druck gilt:*

□	Die Entropieänderung im System ist gleich der Entropieänderung bei reversibler Prozessführung.
□	Die Änderung der Gesamtentropie ist null.
□	Die Änderung der Gesamtentropie ist größer als null.
□	Die Änderung der Gesamtentropie ist kleiner als null.

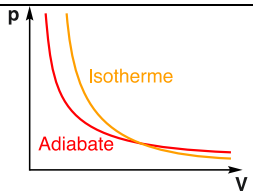
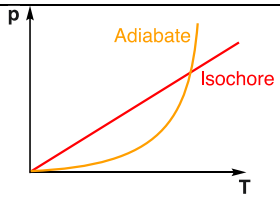
ii. Für die isobare Expansion gilt:

□	$\Delta U_m = \frac{3}{2} R\Delta T$ (mit U_m – molare innere Energie)
□	Die für dieselbe Temperaturänderung zugeführte Wärme ist kleiner als bei einem isochoren Prozess.
□	$w = +p\Delta V$
□	
□	

iii. Für die isochore Erwärmung gilt:

□	Die innere Energie steigt genau um die zugeführte Wärme q.
□	$\Delta H > \Delta U$
□	Bei jeder möglichen Prozessführung steigt die Gesamtentropie.
□	Die Umgebung verrichtet Volumenarbeit am System.

iv. Für die reversible, adiabatische Expansion gilt:

□	Die Entropie des Systems steigt.
□	Die Temperatur sinkt.
□	
□	

Lachgas wird auch zur Erzeugung heißer Flammen genutzt, dabei läuft folgende Reaktion ab:

$$5\ N_2O\ (g) + C_2H_2\ (g) \rightarrow 5\ N_2\ (g) + 2\ CO_2\ (g) + H_2O\ (g) \qquad (1)$$

Es sind folgende thermodynamische Daten für 298 K gegeben. Es soll angenommen werden, dass die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig sind.

	N_2O (g)	C_2H_2 (g)	N_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)
$\triangle_f H^0$ in kJ/mol	81,50	226,7	0	−393,5	−241,8
C_p in J/(mol·K)	37,80	42,73	29,13	37,11	33,58
S^0 in J/(mol·K)	220,1	200,8	191,5	213,7	188,7

c) ***Kreuze an****. C_2H_2 ist…*

Acetylen	Kohlenstoffhydrid	Dihydrogencarbonid	Ethin
□	□	□	□

d) ***Berechne*** *die maximal mögliche Flammentemperatur in K, wenn die Brenngase keine Wärme an die Umgebung übertragen und die Edukte der Flamme mit T_0 = 298 K zugeführt werden.*

Die real erreichbare Flammentemperatur beträgt T_1 = 3500 K. Es gilt für die Temperaturabhängigkeit von Enthalpie und Entropie:

$$\triangle_f H = \triangle_f H^0 + C_p \cdot \triangle T$$

$$S = S^0 + C_p \cdot \ln\frac{T}{T_0}$$

e) ***Berechne*** *$\Delta_R G$ von (1) bei 3500 K.*

f) ***Kreuze*** *alle richtigen Aussagen* ***an****.*

□	N_2O ist bei 298 K thermodynamisch stabil.
□	N_2O ist bei 298 K thermodynamisch nicht stabil.
□	Eine spontane Reaktion läuft stets ab.
□	Die Aktivierungsenergie einer Reaktion ergibt sich aus der freien Reaktionsenthalpie.
□	Thermodynamisch nicht stabile Verbindungen können existieren, wenn sie durch eine zu hohe Aktivierungsenergie bei moderaten Temperaturen nicht zerfallen.

Bei 900 K zerfällt reines Lachgas in die Elemente, wobei gilt:

$$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2 \qquad \Delta_R G\ (900\ K) = -300{,}7\ kJ/mol$$

Nun soll ein N_2O-Luft-Gemisch betrachtet werden, wobei die Luft als ein Gemisch aus 80 Volumenprozent N_2 und 20 Volumenprozent O_2 angenommen wird.

g) Der Partialdruck von N_2O in einem Gefäß sei 1 Pa. ***Berechne*** *den Luftdruck in dem Gefäß bei 900 K, der mindestens notwendig ist, um den Zerfall von Lachgas zu verhindern.*

Neben Lachgas gibt es weitere Stickoxide. Es sind folgende Reaktionen gegeben:

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad \Delta_{R2}H^0 = -113{,}2\ kJ/mol$$
$$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2 \qquad \Delta_{R3}H^0 = 113{,}2\ kJ/mol$$
$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2 \qquad \Delta_{R4}H^0 = -141{,}0\ kJ/mol$$
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \Delta_{R5}H^0 = -199{,}6\ kJ/mol$$

Gesucht wird die Reaktionsenthalpie folgender Reaktion:

$$N_2O_4 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad \Delta_{R6}H^0$$

h) ***Berechne*** $\Delta_{R6}H^0$ *aus obigen Daten.*

Bei Reaktion (6) handelt es sich um ein Gleichgewicht. Es soll in folgender Form betrachtet werden:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2 \qquad \Delta_{R6}G^0$$

Um das Gleichgewicht zu untersuchen, wird 1 mol N_2O_4 in ein expandierfähiges Gefäß mit dem konstanten Druck $p = 10^4$ Pa und der Temperatur $T = 298$ K gegeben und die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Die Dichte des erhaltenen Gasgemischs ist $\rho = 0{,}2556$ kg/m^3.

i) ***Berechne*** $\Delta_{R6}G^0$ *aus der gegebenen Dichte.*

Nun wird die Reaktion bei T_3 = 370 K betrachtet. Es ist bekannt, dass bei T_2 = 200 K die Gleichgewichtskonstante K_2 = $1{,}077 \cdot 10^{-6}$ ist. Als temperaturunabhängige Reaktionsenthalpie soll $\Delta_{R6}H^0$ = 58,0 kJ/mol verwendet werden (nicht das Ergebnis aus h)).

j) ***Berechne*** *die Gleichgewichtskonstante K_3 bei der Temperatur T_3.*

k) ***Berechne*** *den Dissoziationsgrad von N_2O_4 bei 370 K und einem konstanten Druck von 10^4 Pa.*

Hinweis: Falls du j) nicht gelöst hast, verwende K_3 = 10.

Aufgabe 4-06 Isomerisierung von Cyclopropan 36 Punkte

Cyclopropan (Summenformel C_3H_6) ist das kleinste cyclische Alkan. Es ist eine farblose und bei Standardbedingungen gasförmige Verbindung. Im 20. Jahrhundert wurde seine narkotisierende Wirkung bekannt und noch bis 1970 wurde es als Narkosemittel in Kombination mit Sauerstoff eingesetzt. Das Gas ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung: so ist die Bindungssituation des Dreirings bis heute nicht abschließend geklärt. Schon früh wurde bei höheren Temperaturen die Isomerisierung von Cyclopropan zu **P** beobachtet. Für die Kinetik der Reaktion würde eigentlich eine ganz normale Reaktion 1. Ordnung erwartet. Experimentell wird jedoch eine Druckabhängigkeit der „Reaktionskonstanten" gemessen. Es dauerte einige Jahre, bis für dieses Verhalten von Frederick Lindemann ein plausibler Reaktionsmechanismus vorgeschlagen wurde, der später durch Cyril Hinshelwood verfeinert wurde. Der Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus ist heute einer der Standardmechanismen für unimolekulare Reaktionen in der Gasphase. In dieser Aufgabe wird der Mechanismus am Beispiel der Isomerisierung von Cyclopropan vorgestellt.

Ein vereinfachtes mechanistisches Modell nimmt an, dass ein Cyclopropanmolekül **C** zunächst durch Stoß mit einem anderen Teilchen **M** (z. B. ein anderes Cyclopropanmolekül oder ein Molekül eines Intertgases) aktiviert wird. Das angeregte Cyclopropan **C*** kann nun zum Produkt **P** reagieren oder durch einen erneuten Stoß wieder zurück zu C deaktiviert werden. Der genaue Mechanismus ist (einschließlich Ratenkonstanten) in Abbildung 1 gezeigt.

$$\mathbf{C} + \mathbf{M} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \mathbf{C^*} + \mathbf{M}$$

$$\mathbf{C^*} \xrightarrow{k_r} \mathbf{P}$$

Abbildung 3: Mechanismus für die Isomerisierung von Cyclopropan.

Unter Anwendung geeigneten Näherungen wird das in Gleichung (1) gegebene Geschwindigkeitsgesetz für die Produktbildung **P** erhalten.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathbf{P}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_a k_r}{k_r + k_d[\mathbf{M}]}[\mathbf{M}][\mathbf{C}] = k_{uni}[\mathbf{C}] \qquad (1)$$

Trotz der nicht-trivialen Form der Produktbildungsrate, lassen sich in Grenzfällen jedoch vereinfachte Geschwindigkeitsgesetze angeben. Dafür ist in (1) ein Großteil zur Geschwindigkeitskonstante k_{uni} zusammengefasst, die dann von der Stoßgaskonzentration **M** abhängig ist.

a) ***Zeichne*** *die Strukturformel (als Skelettformel) des gasförmigen Isomerisierungsproduktes* ***P*** *von Cyclopropan und* ***gib*** *den Namen nach IUPAC* ***an****.*

b) ***Stelle*** *für* ***C***, ***C**** *und* ***P*** *die Geschwindigkeitsgesetze* ***auf*** *und* ***leite*** *unter Zuhilfenahme des Quasistationaritätsprinzips („steady state") den Ausdruck für die Bildung des Produktes* ***P*** ***her***. ***Begründe*** *auch kurz, für welche Spezies die Quasistationarität angenommen wird.*

c) ***Gib an***, *wie groß die Reaktionsordnung in Bezug auf* ***C*** *ist.*

d) ***Gib*** *das vereinfachte Geschwindigkeitsgesetz im Falle i) sehr niedriger Drücke und ii) sehr hoher Drücke des Stoßgases* ***M*** *und jeweils die Gesamtreaktionsordnung in diesem Fall* ***an***. ***Identifiziere*** *jeweils den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion und* ***begründe*** *kurz.*

i)

ii)

e) ***Nenne*** *eine mögliche Erklärung dafür, warum Cyclopropan heute nicht mehr als Narkosegas benutzt wird und* ***begründe*** *kurz.*

Zur Bestimmung der Reaktionskonstanten k_{uni} wurde die Reaktion gaschromatografisch untersucht. In einen evakuierten Reaktor werden dazu eine gewisse Menge Cyclopropan und Argon als Stoßgaß gegeben mit einem Mischungsverhältnis 1:99 gegeben. Nach gewissen Zeiten *t* werden geringe Menge aus dem Reaktor entnommen und das Gasgemisch über ein Trennungsmedium in einzelne Bestandteile aufgetrennt. Diese könnten dann mit einem Detektor quantitativ analysiert werden. Der Detektor gibt für jedes Gas ein Signal aus, dessen Fläche proportional zur Menge des Gases ist.

Bei einer Temperatur *T* = 764 K und einem gemessenen Druck von 860 mbar im Reaktor wurden folgenden Intensitäten für das Produkt in Abhängigkeit der Zeit detektiert:

t [min]	0	10	20	40	80	120	∞
I(**P**) [a. u.]	0,37	23,24	38,21	62,98	87,26	95,88	100,0

f) ***Bestimme*** *aus den gegebenen Daten durch eine geeignete Auftragung k_{uni} in s^{-1} bei den gegebenen Bedingungen.*

Die Messungen wurden bei verschiedenen Gasdrücken und Mischungsverhältnissen bei der gleichen Temperatur T = 764 K wiederholt und jeweils die Reaktionskonstante k_{uni} bestimmt. Durch eine geeignete Auswertung der Daten können daraus die oben eingeführten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Bei der gegebenen Temperatur wurden für die Geschwindigkeitskonstanten die Werte $k_a = 3{,}03 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,s^{-1}}$, $k_d = 3{,}54 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ und $k_r = 4{,}20 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$ bestimmt.

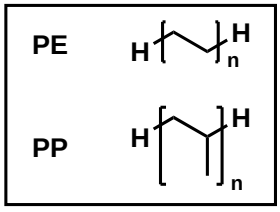
g) ***Berechne**, wie wahrscheinlich es bei i) einem Stoßgasdruck von 860 mbar, ii) bei einem Stoßgasdruck von 20 mbar ist, dass ein angeregtes Cyclopropanmolekül zum Produkt reagiert, bevor es durch einen Stoß deaktiviert wird. Bei welchem Druck ist eine erfolgreiche Reaktion zum Produkt wahrscheinlicher? **Begründe** deine Vorgehensweise kurz.*

Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von T = 784 K und 860 mbar wiederholt und k_{uni} = 0,00130 s^{-1} bestimmt.

h) ***Bestimme*** *die empirische Aktivierungsenergie E_A der Reaktion im relevanten Temperaturbereich.* ***Gib*** *an, wie groß die Geschwindigkeitskonstante k_{uni} maximal werden kann. (Solltest du Aufgabenteil f) nicht gelöst haben, nimm $k_{uni}(T = 764\ K) = 0{,}00084\ s^{-1}$ an.)*

Aufgabe 4-07 Plastic Fantastic? 34 Punkte

In Alltag und Technik spielen synthetische Polymere aufgrund ihrer kontrollierbaren Eigenschaften sowie ihrer hohen Stabilität und Robustheit unter einer Vielzahl von Umgebungsbedingungen eine wichtige Rolle. Dies gilt besonders für Polymere wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), welche jährlich in über 100 Mio. Tonnen produziert werden.



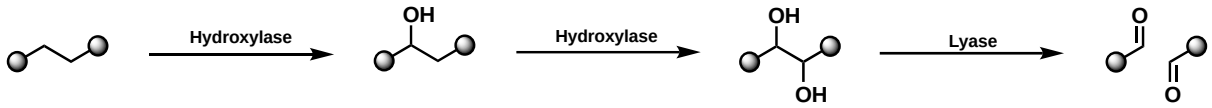
Diese hohe Stabilität wird jedoch schnell zu einem Problem: Da kaum effiziente Abbauwege existieren, werden diese Polymere zum großen Teil nach ihrer Verwendung verbrannt – oder enden in den Ökosystemen der Natur, wo sie Jahre und Jahrzehnte überdauern können und so ein großes Problem darstellen. Ein in den letzten Jahrzehnten immer wieder diskutierter Ansatz ist der biokatalytische Abbau der Polymere, entweder unter Verwendung von Mikroorganismen oder ihrer Enzyme.

a) ***Berechne*** *die Wärme, die bei der vollständigen Verbrennung von 1,0 kg LD-PE (z. B. aus Plastiktüten) frei wird. Nimm hierfür vereinfachend an, dass es sich bei LD-PE um ein PE mit n = 10 000 handelt.*

b) ***Kreuze*** *die korrekte(n) Aussage(n) über die Polymere Polyethylen und Polypropylen* ***an****.*

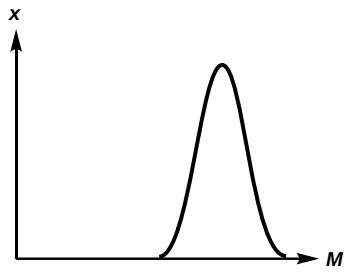
□	Es existieren 1 000 000 Stereoisomere eines Moleküls Polypropylen mit n = 1000.
□	PP hat einen höheren Schmelzpunkt als Polyethylen.
□	PP kann durch radikalische Polymerisation von Propin hergestellt werden.
□	PE und PP sind elektrische Isolatoren.
□	PP ist stabiler gegenüber Oxidationsmitteln als PE.

Ein enzymatischer Abbaumechanismus für langkettige Polymere, der ursprünglich aus dem Fettsäure- und Cholesterinstoffwechsel stammt, ist in der folgenden Abbildung dargestellt: Hier wird unter Nutzung eines Hydroxylase-Enzyms eine C(sp^3)–H-Bindung in den entsprechenden Alkohol überführt. Die Hydroxylgruppe vereinfacht dann die enzymatische Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe am benachbarten Kohlenstoffatom. Das erhaltene Diol wird schließlich unter Verwendung einer Lyase gespalten.



Idealerweise könnte ein Polymer mit dieser Reaktion vollständig zersetzt werden – in der Realität werden jedoch häufig komplexe Mischungen an Produkten eines teilweisen Abbaus beobachtet.

Im Folgenden soll das Polyethylen **1** betrachtet werden, das eine Molmassenverteilung im Bereich von 210 000 bis 350 000 g/mol aufweist. ***x*** bezeichnet den Stoffmengenanteil des jeweiligen Polymers mit Molmasse ***M*** an der Gesamtzahl an Polymerketten.

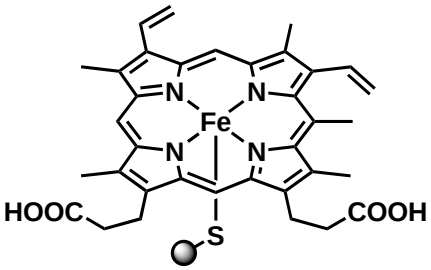


c) ***Gib*** *die Strukturen aller Endprodukte des (hypothetischen) vollständigen Abbaus von Polymer* ***1*** *nach o.g. Mechanismus* ***an****.*

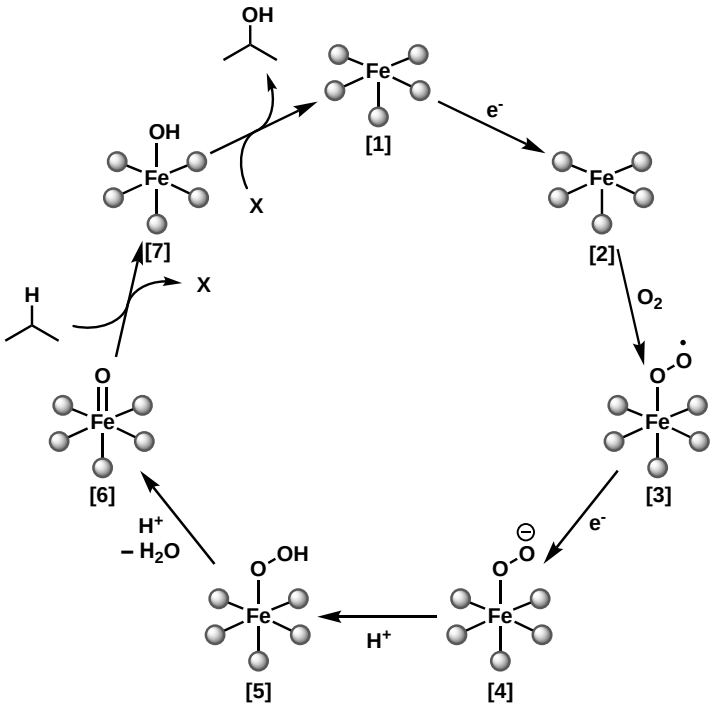
Hinweis: Nimm für die Aufgabenteile c) und d) an, dass die gezeigte Sequenz nur vollständig durchlaufen werden kann (also nicht nach einem Schritt abgebrochen werden kann).

d) ***Bestimme***, *wie viele verschiedene Moleküle beim unvollständigen oxidativen Abbau des Polymers* ***1*** *maximal gebildet werden können.*

Die Hydroxylierung wird dabei durch ein Enzym katalysiert, das zur Familie der Cytochrom-P450-Oxidasen gehört. Im aktiven Zentrum des Enzyms befindet sich dabei Komplex **[1]**, in dem ein zentrales Eisenatom durch einen Porphyrinliganden sowie ein Schwefelatom der Aminosäure Cystein gebunden ist. Der Wirkmechanismus des Enzyms ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



[1]



e) ***Bestimme*** *die jeweilige Oxidationsstufe des Eisens, sowie die Netto-Ladungen des Komplexes in den Intermediaten* ***[1]*** *bis* ***[7].***

Hinweis: In Verbindung ***[1]*** *sind keinerlei Formalladungen eingezeichnet.*

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
Ox.-Stufe	**III**	**II**	**III**	**III**	**III**	**V**	**IV**
Ladung	0	**-1**	**-1**	**-2**	**-1**	**0**	**0**

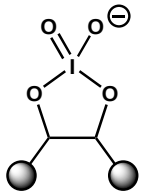
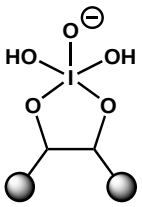
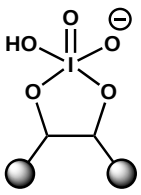
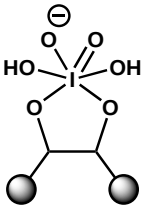
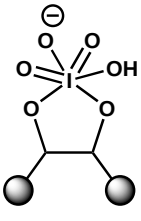
f) ***Gib*** *die Struktur von Intermediat* ***X*** ***an***.

g) ***Bestimme*** *die Anzahl der π-Elektronen im konjugierten System des Porphyrin-Liganden in Verbindung* ***[1]***.

Die Spaltung des Diols im letzten Schritt der enzymkatalysierten Reaktion kann auch im Labor einfach realisiert werden. Hierzu wird das Diol mit Natriumperiodat ($NaIO_4$) umgesetzt, wobei neben den beiden Aldehyd-Molekülen auch die Produkte **Y** und **Z** erhalten werden.

h) ***Gib*** *die Summenformeln der Spezies* ***Y*** *und* ***Z*** *an.*

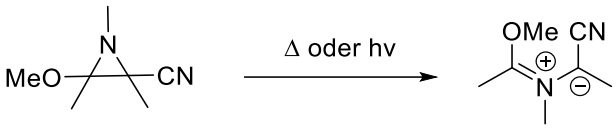
i) ***Kreuze*** *die korrekte Struktur des bei dieser Reaktion auftretenden Intermediats an.*

☐	☐	☐	☐	☐
				

Aufgabe 4-08 „I sing Ylid für di“ 34 Punkte

Zwitterionen, bei denen ein anionisches Zentrum durch eine direkt benachbarte kationische Gruppe stabilisiert wird, nennt man Ylide.

Eine Unterart der stickstoffhaltigen Ylide sind Azomethin-Ylide, die aus einem Iminiumion und einem Carbanion bestehen. Die Synthese von Azomethin-Yliden gelingt zum Beispiel durch Ringöffnung von Aziridinen:



A **B**

a) ***Gib*** *die Strukturformeln aller Stereoisomere von* ***A*** ***an*** *und* ***bestimme*** *die Konfiguration aller Stereozentren nach der CIP-Nomenklatur.*

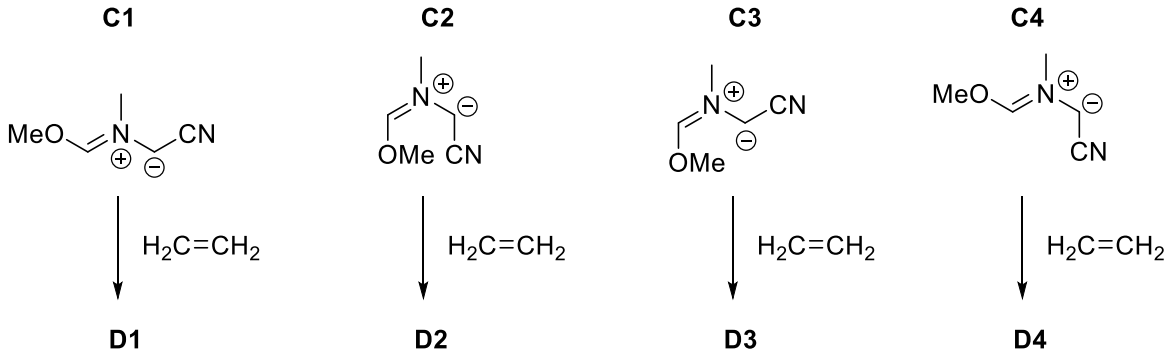
b) ***Gib*** *vier weitere mesomere Grenzformeln von* ***B*** ***an****.*

Die Ringöffnung von **A** kann, abhängig von den verwendeten Reaktionsbedingungen und den Woodward-Hoffmann-Regeln entsprechend konrotatorisch oder disrotatorisch verlaufen.

c) ***Kreuze*** *in der folgenden Tabelle die jeweils richtige Antwort* ***an****.*

	konrotatorisch	disrotatorisch
thermisch	□	□
photochemisch	□	□

Azomethin-Ylide kommen in drei verschiedenen Formen vor: W-förmig, U-förmig und S-förmig. Diese Formen haben einen Einfluss auf die Stereochemie der Pyrrolidine, die bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azomethin-Yliden mit Alkenen gebildet werden.

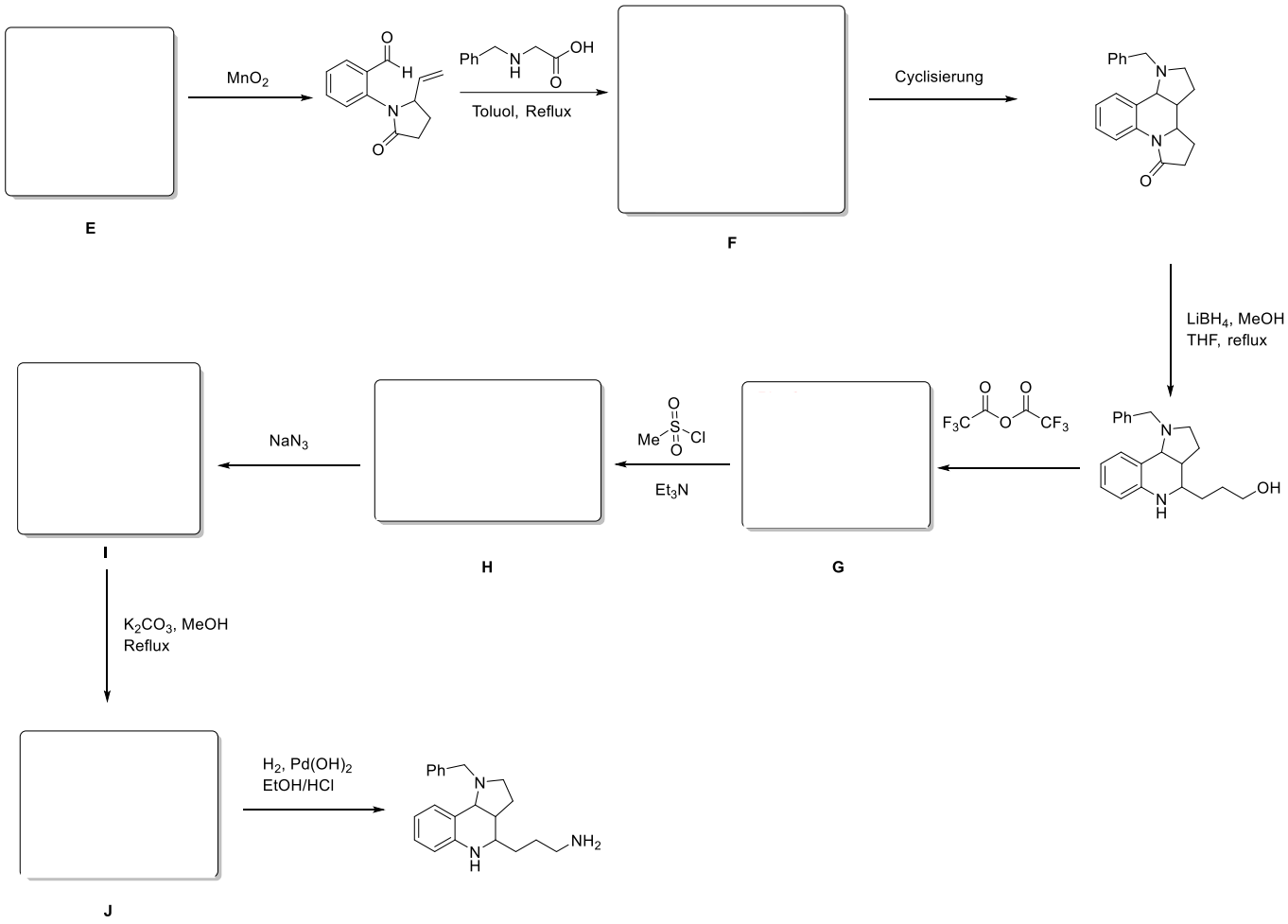


d) ***Ordne*** *in der folgenden Tabelle den Verbindungen* ***C1*** *bis* ***C4*** *die entsprechende Form durch Ankreuzen* ***zu****. (2P)*

	W-förmig	**U-förmig**	**S-förmig**
C1	□	□	□
C2	□	□	□
C3	□	□	□
C4	□	□	□

e) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***D1*** *bis* ***D4*** *unter Berücksichtigung der Stereochemie* ***an****.*

Azomethin-Ylide finden unter anderem in der Naturstofftotalsynthese Anwendung. In folgendem Schema ist die Synthese einer Modellverbindung für die Totalsynthese von Martinelli-Säure (Org. Lett. 2001, 4217) dargestellt, bei der das Azomethin-Ylid **F** verwendet wurde.

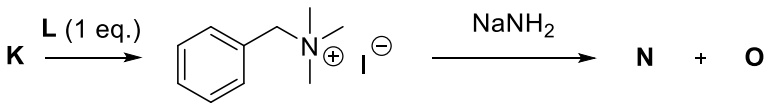


f) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***E*** *bis* ***J*** ***an***.

E	F

G	H
I	J

Eine weitere Klasse der stickstoffhaltigen Ylide bilden die Ammonium-Ylide. Diese treten zum Beispiel als Intermediate bei der Umsetzung von quaternären Ammoniumsalzen mit starken Basen auf. Setzt man Benzylammoniumiodid (Verbindung ***M***) mit Natriumamid um, werden zwei konkurrierende Umlagerungsreaktionen (Stevens-Umlagerung und Sommelet-Hauser-Umlagerung) beobachtet. Dabei werden die Konstitutionsisomere **N** und **O** ($C_{10}H_{15}N$) gebildet.



M

g) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***K*** *und* ***L*** ***an****.*

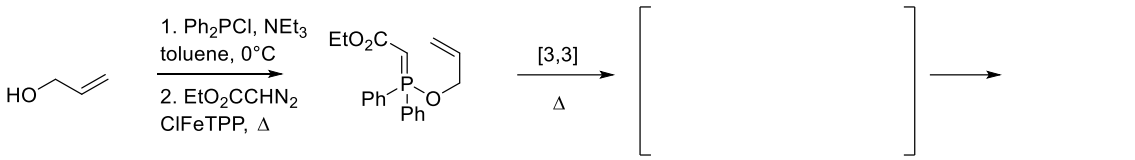
Die Daten der NMR-Spektren von **N** und **O** lauten:

Verbindung **N**: 7,26 (m, 1H), 7,22 (m, 3H), 3,39 (s, 2H), 2,39 (s, 3H), 2,26 (s, 6H) ppm

Verbindung **O**: 7,32-7,27 (m, 4H), 7,24-7,21 (m, 1H), 3,22 (q, J = 6,8 Hz, 1H), 2,19 (s, 6H), 1,36 (d, J = 6,7 Hz, 3H)

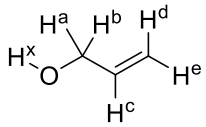
h) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***N*** *und* ***O*** ***an***.

Ylide können auch mit anderen Heteroatomen als Stickstoff gebildet werden, z.B. mit Phosphor. Im Jahr 2006 entwickelten Forscher*innen aus den USA Phosphor-Ylide, die bei Erwärmung eine [3,3]-Umlagerung eingehen (JACS 2006, 4576).



i) ***Gib*** *eine dreidimensionale Darstellung des Übergangszustands* ***P*** *sowie die Strukturfomel des Produktes* ***Q*** ***an***.

Für den folgenden Aufgabenteil wird das ^{1}H-NMR-Spektrum von Allylalkohol betrachtet.

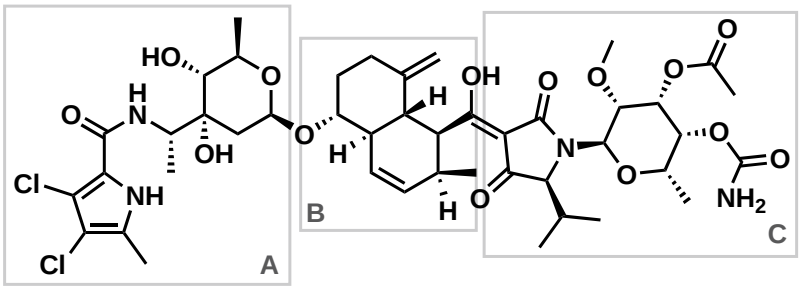


j) ***Kreuze an***, *ob die folgenden Aussagen zum ^{1}H-NMR-Spektrum von* ***L*** *wahr oder falsch sind.*

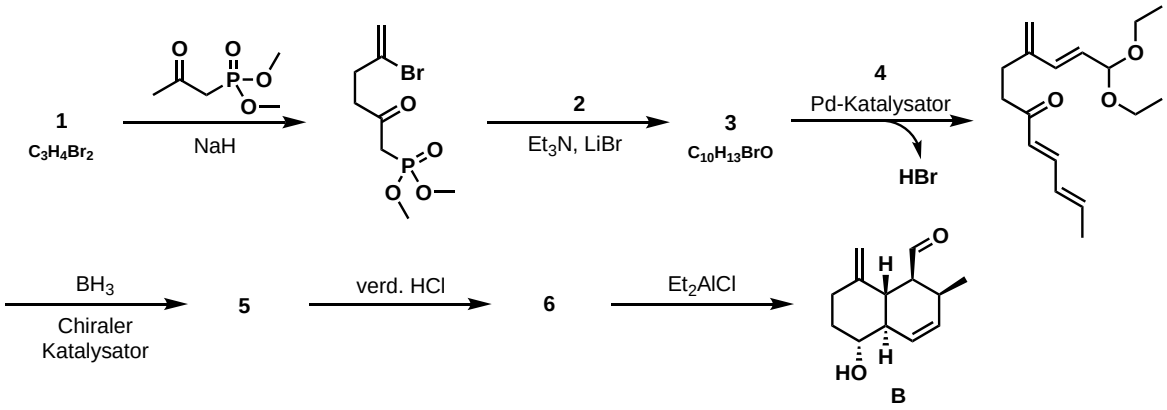
	wahr	*falsch*
Die Protonen H^a und H^b sind chemisch äquivalent.	□	□
Die Protonen H^d und H^e sind chemisch äquivalent.	□	□
Keines der Protonen H^a bis H^e zeigt ein Singulett.	□	□
Aufgrund der räumlichen Nähe zur OH-Gruppe ist die chemische Verschiebung von Proton H^a größer als die von Proton H^c.	□	□
Die Kopplungskonstante der ^{3}J-Kopplung zwischen den Protonen H^c und H^d ist größer als die Kopplungskonstante der ^{3}J-Kopplung zwischen den Protonen H^c und H^e.	□	□
Durch Zugabe eines Überschusses D_2O zur Probe kann das Signal des Protons H^x unterdrückt werden.	□	□

Aufgabe 4-09 Bakterien mit Molekülen erschlagen 40 Punkte

Die Verbindung Amycolamicin, die 2010 erstmals aus Bakterien der Gattung *Amycolatopsis* isoliert wurde, stellte sich bereits kurz nach ihrer Entdeckung als Breitbandantibiotikum heraus, welches gegen eine Reihe an Bakteriensträngen wirksam ist. Die Struktur von Amycolamicin ist sehr komplex – wie Mutter Natur dieses Molekül herstellt, ist nicht bekannt. Im März dieses Jahres wurde jedoch eine Totalsynthese dieser Verbindung veröffentlicht, die das Molekül in drei Fragmente zerlegt, die im Folgenden als **A**, **B** und **C** bezeichnet werden sollen.



Die Synthese des Fragments **B** geht von Verbindung **1** aus:



a) ***Gib*** *die Strukturen der Verbindungen* ***1–6*** *unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte* ***an***.

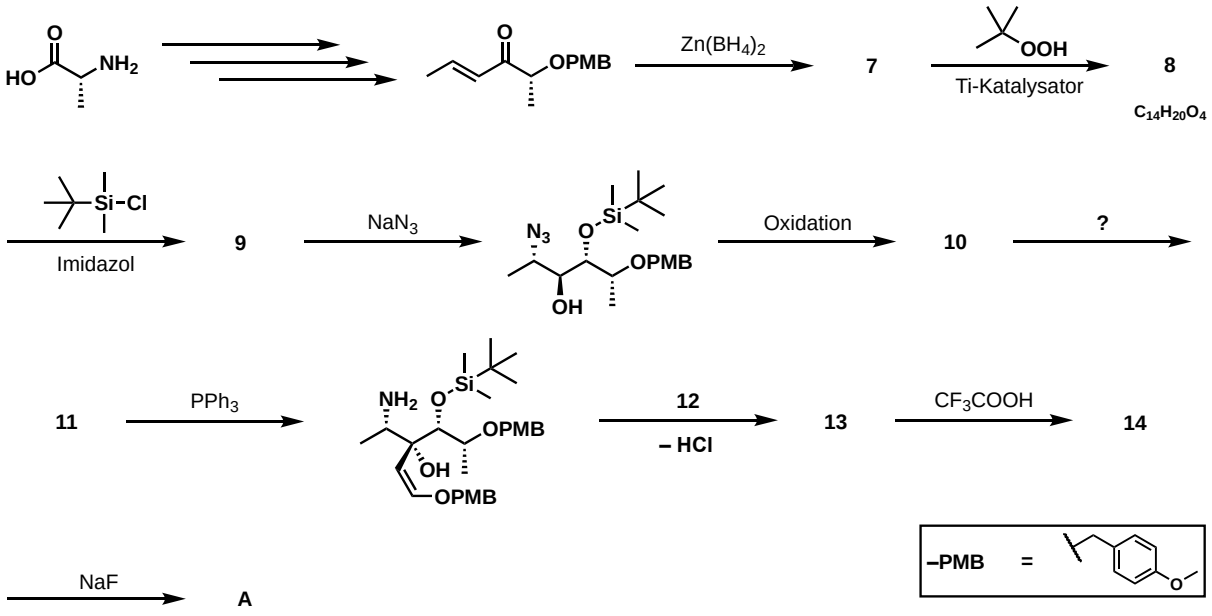
1	2	3

4	**5**	**6**

b) ***Kreuze an**, welche Beschreibung(en) auf die Umsetzung von Verbindung **6** zu Baustein **B** zutreffen.*

□	Bei der Reaktion handelt es sich um eine Cycloaddition.
□	Die Reaktion wird durch eine Lewis-Säure katalysiert.
□	Es handelt sich um eine pericyclische Reaktion.
□	Im Verlauf der Reaktion werden vier neue Stereozentren gebildet.
□	Die Reaktion wird als Diels-Alder-Reaktion bezeichnet.

Die Synthese des **A**-Bausteins beginnt mit der enantiomerenreinen Aminosäure D-Alanin.



Hinweise:

- *PMB bezeichnet die para-Methoxybenzylgruppe, eine Schutzgruppe für Alkohole, die unter sauren Bedingungen abgespalten werden kann.*
- *Verbindung **14** enthält zwei Ringe.*

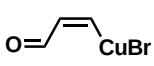
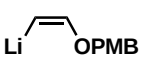
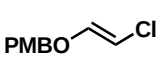
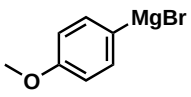
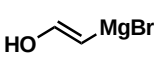
c) ***Gib*** *die Strukturen der Verbindungen* ***7–10*** *unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte* ***an***.

7	**8**
9	**10**

d) ***Kreuze an***, *welche der folgenden Bedingungen für die Oxidationsreaktion zur Bildung von Verbindung* ***10*** *geeignet ist/sind.*

□	$NaBH_3(CN)$
□	HNO_3, H_2SO_4
□	$(COCl)_2$, $(CH_3)_2SO$, Et_3N
□	$K_4[Fe(CN)_6]$, KBr
□	CrO_3, H_2SO_4

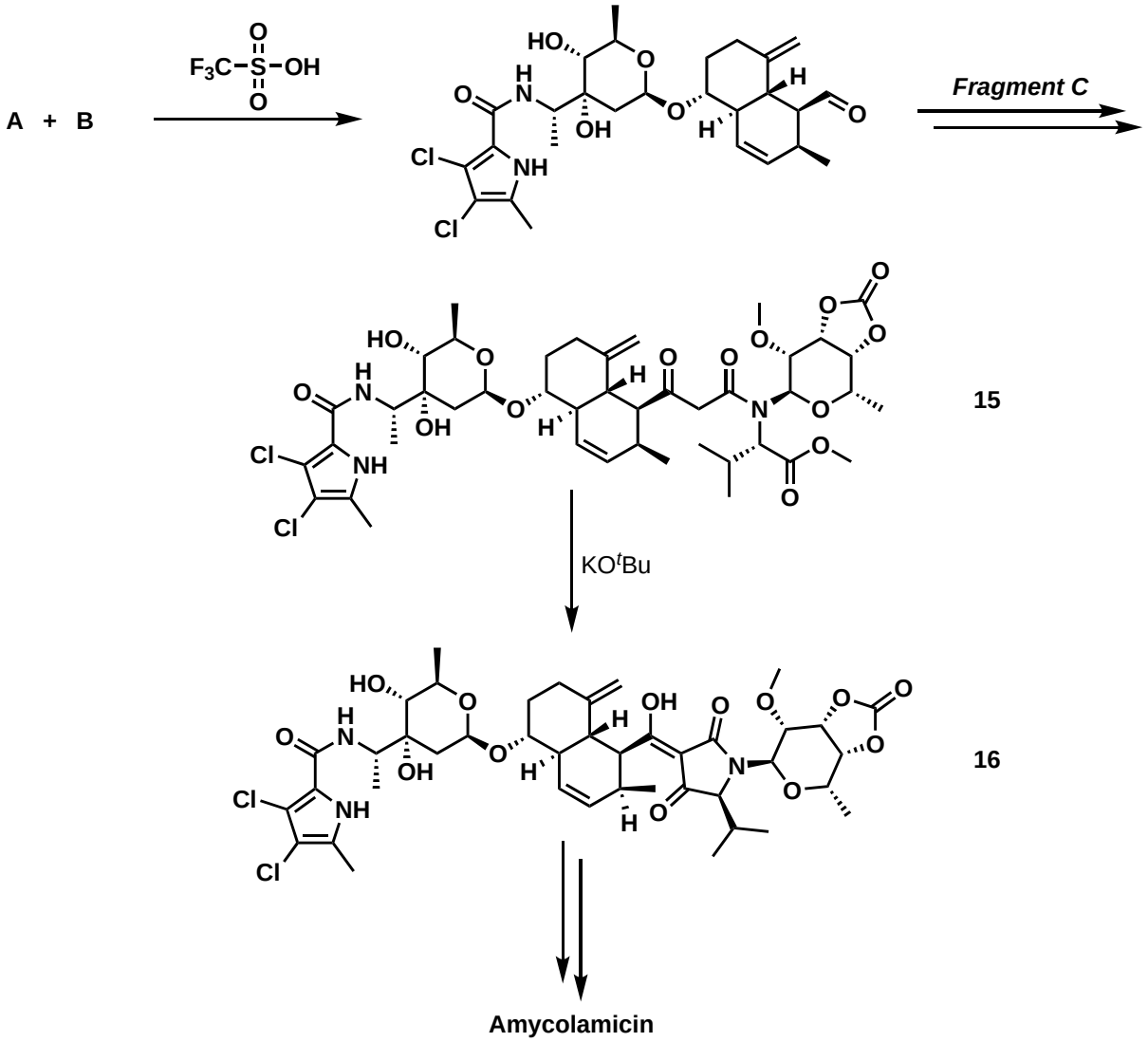
e) ***Kreuze an***, *welche(s) der folgenden Reagenzien am besten für die Umsetzung von* ***10*** *zu* ***11*** *geeignet ist / sind.*

□	□	□	□	□
				

f) ***Gib*** *die Strukturen der Verbindungen* ***11–14*** *sowie des Fragments* ***A*** *unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte* ***an***.

11	**12**
13	**14**
A	

Zur Synthese des Amycolamicins werden zunächst die Fragmente **A** und **B** in einer säurekatalysierten Reaktion verknüpft, ehe in folgenden Reaktionsschritten das Fragment **C** installiert wird. In einigen weiteren Reaktionsschritten wird schlussendlich das finale Produkt erhalten.

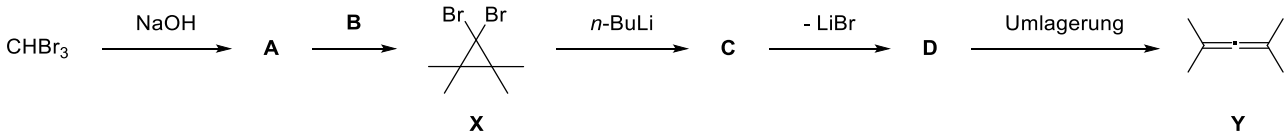


g) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Kalium-tert-butanolat-vermittelten Reaktion von Verbindung* ***15*** *zu Verbindung* ***16****. Unreaktive Molekülgruppen sollen dabei abgekürzt werden.*

Aufgabe 4-10 Allene kennen alle, ne? 34 Punkte

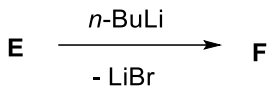
Organische Moleküle, in denen zwei C=C-Doppelbindungen direkt aufeinander folgen, d.h. kumuliert sind, werden Allene genannt. Viele Jahre lang hielt man diese Stoffklasse für eine Kuriosität ohne synthetischen Nutzen. Passenderweise gelang die erste Synthese eines Allens bei dem Versuch, die Nicht-Existenz von Allenen zu beweisen.

Eine heute gebräuchliche Methode zur Darstellung von Allenen ist die Doering-LaFlamme-Allensynthese, hier am Beispiel des Allens **Y** gezeigt.

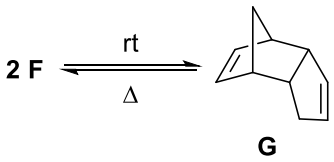


a) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***A*** *bis* ***D an****.*

Die Sequenz der Bildung von **Y** ausgehend von **X** wird auch als Skattebøl-Umlagerung bezeichnet. Verwendet man dabei Vinylcyclopropan **E** als Substrat, wird die cyclische Verbindung **F** gebildet, deren Anion ein weit verbreiteter Ligand in der Komplexchemie ist.



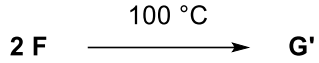
Bei Raumtemperatur dimerisiert **F** schnell zu **G,** kann durch Erhitzen („Cracken“) aber wieder in **F** überführt werden.



b) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***E*** *und* ***F an****.*

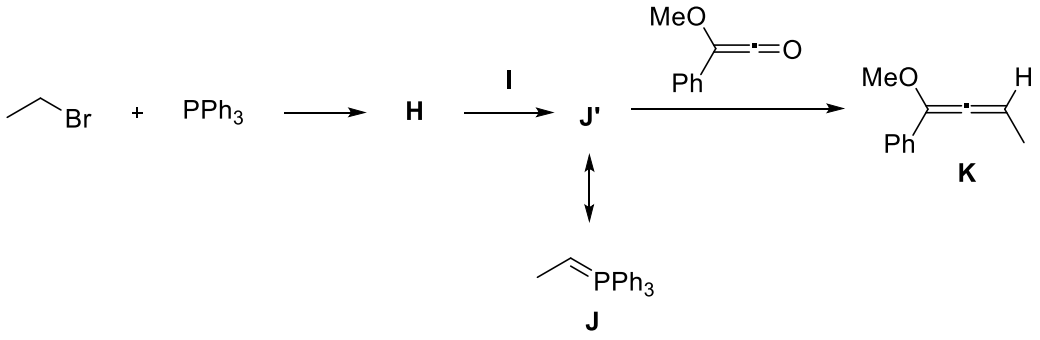
c) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Bildung von* ***F*** *aus* ***G****.*

Ab einer Temperatur von 100 °C wird bei der Dimerisierung von **F** die Verbindung **G'**, ein Isomer von **G**, gebildet.



d) ***Gib*** *die Strukturformel der Verbindung* ***G' an****.*

Allene können auch durch eine Wittig-Reaktion ausgehend von Ketenen synthetisiert werden.



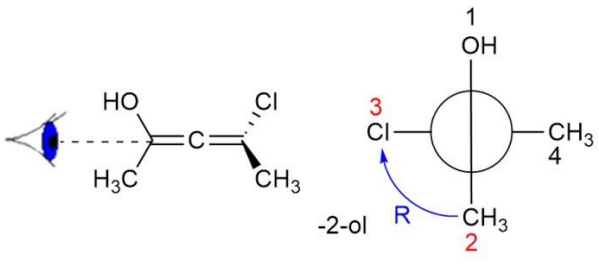
e) ***Kreuze*** *in der folgenden Tabelle an, ob die jeweilige Verbindung als Reagenz* ***I*** *verwendet werden kann.*

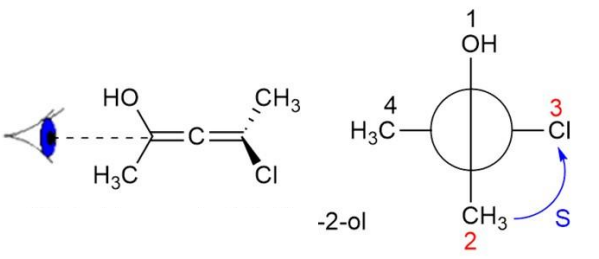
Verbindung	*ja*	*nein*
NaH	□	□
NH_3	□	□
$NaNH_2$	□	□
KF	□	□
PhLi	□	□
KOtBu	□	□

f) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***H*** *und* ***J'*** *an.*

g) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Umsetzung von* ***J'*** *zu* ***K****.*

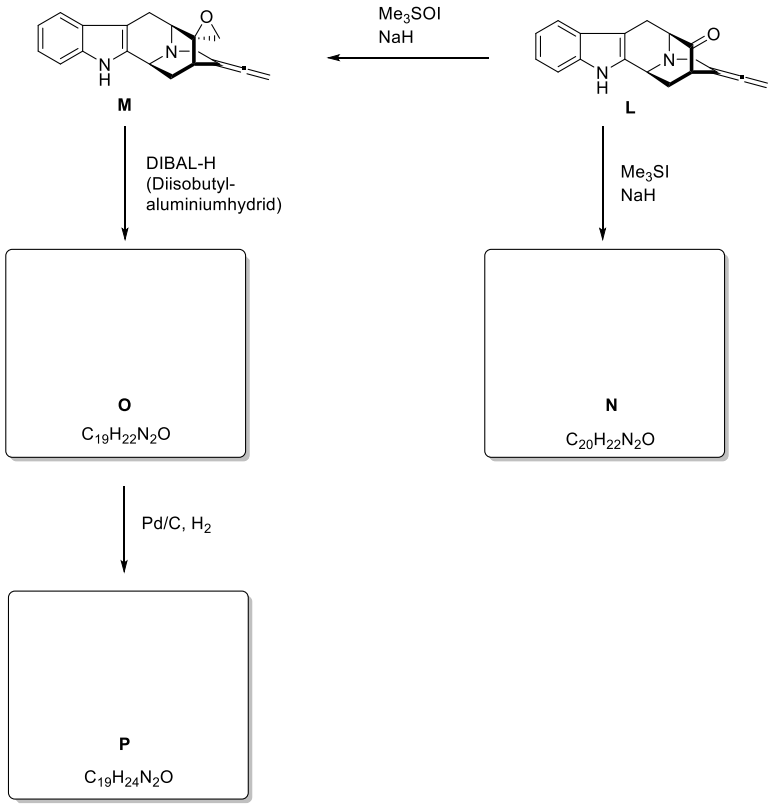
Allene, die an beiden endständigen Kohlenstoffatomen unterschiedliche Substituenten besitzen, weisen eine axiale Chiralität auf. Von Verbindung **K** existieren daher zwei Enantiomere. Zur eindeutigen Beschreibung der Stereochemie werden die Enantiomere zunächst in eine geeignete Newman-Projektion überführt und dann analog zu den CIP-Regeln wie im folgenden Beispiel betrachtet:





h) ***Gib*** *die Strukturformeln der Enantiomere von* ***K*** ***an*** *und* ***bestimme*** *die Konfiguration der Chiralitätsachse.*

Allene können auch als Intermediate in der Totalsynthese von Naturstoffen wie (+)-Normacusin B (Verbindung **P**) auftreten. In einer Synthese aus dem Jahr 2021 (Angew. Chemie 2021, 13215) wurde das Allen **L** zunächst mit Trimethylsulfoxoniumiodid zu ***M*** umgesetzt, dann in **O** überführt und durch Hydrierung der Naturstoff **P** erhalten. Setzt man **L** jedoch mit Trimethylsulfoniumiodid um, wird Verbindung **N** erhalten.



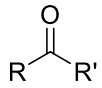
Hinweise: Verbindung ***O*** *zeigt im ^{1}H-NMR kein Singulett mit dem Integral 3. Verbindung* ***P*** *zeigt ein Dublett mit dem Integral 3 bei 1,61 ppm.*

i) ***Gib*** *die Strukturformeln von* Me_3SOI *und* Me_3SI ***an***.

j) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***N*** *bis* ***P*** *unter Berücksichtigung der Stereochemie* ***an***.

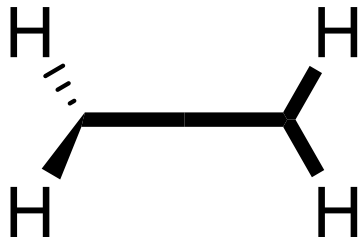
k) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Reaktion von* ***L*** *zu* ***M***. ***Nutze*** *dabei RR'C=O als Abkürzung für das Keton* ***L***.

L =



Die Reaktivität von Allenen bei Additionsreaktionen wird maßgeblich von der räumlichen Orientierung der Orbitale des π-Elektronen-Systems beeinflusst.

l) ***Zeichne*** *die fehlenden Orbitale die in einem Allen an der Ausbildung der π-Bindungen beteiligt sind unter Berücksichtigung der räumlichen Orientierung* ***ein.***



m) ***Gib*** *die Reaktionsgleichung der Reaktion von 1,2-Propadien mit einem Äquivalent HBr inklusive aller Strukturformeln* ***an****.*

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung zur vierten Runde des Auswahlverfahrens zur 54. IChO 2022 in Tianjin (China)

Schülercode: _____

Bundesland: _____

Beginne erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	**300** min.
Berechnungen	Schreibe diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte!
Atommassen	Benutze nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutze nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Schreibe nur in die zugehörigen Kästen auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird gewertet!
Schmierpapier	Benutze die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

Aufgabe 4-01 Dreckige Chemikalien 25 Punkte

Magnetit (Eisen(II,III)-oxid) wird durch Brennen einer Mischung aus Eisen(III)-oxid und Eisen(II)-oxid unter Luftausschluss im Ofen synthetisiert. Das verwendete Eisen(II)-oxid beinhaltet laut Hersteller eine Verunreinigung mit einem unbekannten Übergangsmetallnitrat $M(NO_3)_2$, wobei M in der Verhältnisformel das unbekannte Übergangsmetall bezeichnet.

Zur Identifikation des Metalls in der Verunreinigung wurde ein qualitativer Ionennachweis durchgeführt. Dazu wird eine kleine Probenmenge in ein Reagenzglas gegeben, mit Blei(IV)-oxid und Schwefelsäure versetzt und für einige Zeit erhitzt. Nach Abkühlen wird die dunkle Masse im Reagenzglas mit Wasser versetzt, woraufhin sich eine violette Färbung zeigt.

a) ***Identifiziere*** *das Übergangsmetall M, welches im verwendeten Eisen(II)-oxid als Nitrat in der Verunreinigung vorliegt.*

Es handelt sich um Mangan.
Erklärung: Erkennbar an charakteristischer violetter Färbung des Permanganations, welches nach Oxidation des Salzes in der Probe mit Bleidioxid entsteht.
(Die Erklärung ist nicht verlangt und wird nicht bewertet.)

b) ***Gib*** *eine Reaktionsgleichung für den beschriebenen Prozess zur Identifikation des unbekannten Übergangsmetalls* ***an****, der zu der charakteristischen Färbung führt.*

$$2\ Mn^{2+} + 5\ PbO_2 + 4\ H^+ \rightarrow 2\ MnO_4^- + 5\ Pb^{2+} + 2\ H_2O$$

(Halbe Punkte für jede Teilreaktion: Oxidation/Reduktion.)

Um den Gesamtstickstoffanteil in der Probe zu bestimmen, wird ein quantitatives Verfahren – die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL – in leicht abgewandelter Art durchgeführt. Dafür werden 1,384 g der Mischung mit einer pulverisierten Legierung aus Aluminium, Kupfer und Zink in wässriger, alkalischer Lösung einige Zeit milde erhitzt. Nach der milden Erhitzung wird der wässrige Kolbeninhalt zum Sieden gebracht und mittels Wasserdampfdestillation wird ein gelöstes Gas aus der Reaktionsmischung ausgetrieben. Das Destillat wird in einem anderen Kolben aufgefangen und nach Abschluss der Destillation auf 25,00 mL aufgefüllt. Anschließend wird es mit 0,150-molarer Salzsäure titriert. Der Verbrauch der Maßlösung beträgt 9,91 mL.

c) ***Beschreibe*** *kurz, was die Legierung aus Aluminium, Kupfer und Zink bewirkt.* ***Gib*** *außerdem* ***an****, was diese Legierung vorteilhafter als der Einsatz der einzelnen Legierungsbestandteile in Reinform macht.*

Die Legierung führt zur Reduktion des Stickstoffs in der Oxidationsstufe +5 im Nitration zum Stickstoff in der Oxidationsstufe –3 im Ammoniak.
(Die Worte „Reduktionsmittel", „Reduktans" oder „Reduktor" geben alle einen ganzen Punkt bis zu einer Maximalpunktzahl von 1 P.)
Der Zusatz an relativ edlem Kupfer im Vergleich zum Aluminium und Zink bewirkt eine schnellere Reduktion durch Ausbildung von Lokalelementen.
(Auch als Stichpunkte Punkte auf unterstrichene Begriffe oder inhaltlich Äquivalentes vergeben.)
Ebenfalls als korrekt angesehene Antworten, die maximal 1 P geben:

- wenn vermutet wird, dass Kupfer als Katalysator für die Reduktion wirkt
- wenn vermutet wird, dass die Reaktion beschleunigt wird, da die Passivierung der Legierung nicht im selben Maße wie bei reinem Zink und/oder Aluminium stattfindet

d) ***Berechne*** *den Massenanteil $w(\mathrm{N})$ des Stickstoffs in der Probe der Mischung.*

$n(\mathrm{N}) = V_{\mathrm{titr}} \cdot c_{\mathrm{H_2SO_4}} = 9{,}91\ \mathrm{mL} \cdot 0{,}150\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}} = 1{,}4865 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} \approx 1{,}49 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$ und $n(\mathrm{N}) = \frac{m(\mathrm{N})}{M(\mathrm{N})}$ und

$w(\mathrm{N}) = \frac{m(\mathrm{N})}{m_{\mathrm{Probe}}} = \frac{n(\mathrm{N}) \cdot M(\mathrm{N})}{m_{\mathrm{Probe}}} = \frac{1{,}4865 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} \cdot 14{,}01 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}{1{,}384\ \mathrm{g}} \approx 1{,}50\ \%$

e) ***Berechne****, welche Masse an reinem, elementarem Aluminium für die ablaufende Redoxreaktion mindestens notwendig ist.* ***Nimm*** *hierfür* ***an****, dass jedes Elektron aus dem Aluminium zur Reaktion mit einem Nitration kommt und vernachlässige sämtliche Nebenreaktionen.*

$1{,}4865 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ NH_3}$ bedeutet $1{,}4865 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} \cdot 8 = 11{,}892 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} \approx 11{,}90 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$ Elektronen werden benötigt, da 8 Elektronen pro Stickstoffatom zur Reduktion von Oxidationsstufe +5 in Nitrat nach –3 in Ammoniak benötigt werden. Mit 3 Elektronen pro Aluminiumatom ergibt sich

$$n(\mathrm{Al}) = \frac{11{,}892 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}}{3} = 3{,}9640 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} \text{ und } m(\mathrm{Al}) = n(\mathrm{Al}) \cdot M(\mathrm{Al})$$
$$= 3{,}9640 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} \cdot 26{,}982\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} = 0{,}10696\ \mathrm{g} \approx 0{,}1070\ \mathrm{g}$$

Ein weiteres Destillat, welches die exakt gleiche Zusammensetzung wie das zuvor titrierte besitzt, wird nun mit Schwefelsäurelösung unbekannter Konzentration titriert. Dabei wird nach Zugabe von 12,00 mL der Schwefelsäurelösung ein pH-Wert von 2,03 gemessen.

f) ***Berechne*** *die Konzentration der Schwefelsäurelösung. Beachte, dass Schwefelsäure bezüglich der ersten Protolysestufe eine sehr starke Säure ist und vollständig zum Hydrogensulfation dissoziiert, welches wiederum dissoziieren kann.*

$\mathrm{p}K_{\mathrm{S}}(\mathrm{HSO_4^-}) = 1{,}99$ und $\mathrm{p}K_{\mathrm{S}}(\mathrm{NH_4^+}) = 9{,}25$.

Tipp: Gehe für die Berechnungen von der *Elektroneutralitätsbedingung* (Summe der Konzentrationen der positiven Ladungen ist gleich der Summe der Konzentrationen der negativen Ladungen), den *Stoffmengenbilanzen* und den *Gleichgewichtskonstanten* K_{S} aus. (Hast du den Aufgabenteil d) nicht gelöst, nimm eine Ammoniak-Stoffmenge von $1{,}000 \cdot 10^{-3}$ mol im Destillat an.)

Der pH-Wert von 2,03 nach der Zugabe der Schwefelsäurelösung kommt durch ein Protolysegleichgewicht zwischen NH_4^+, HSO_4^-, NH_3 und SO_4^{2-} zustande. Zur Aufstellung einer Gleichung, die den pH-Wert in der Mischung nach Zugabe der Schwefelsäure beschreibt, muss der Gleichgewichtszustand betrachtet werden.
Dafür werden folgende Bilanzgleichungen aufgestellt:

1) $[H^+] + [NH_4^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$ (Elektroneutralität)
2) $[H_2SO_4]_{0,M} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$ (Stoffmengenbilanz Schwefelsäure)
3) $[NH_3]_{0,M} = [NH_4^+] + [NH_3]$ (Stoffmengenbilanz Ammoniak)
4) $K_S(HSO_4^-) = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$ (Gleichgewichtskonstante HSO_4^-)
5) $K_S(NH_4^+) = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$ (Gleichgewichtskonstante NH_4^+)

$[NH_3]_{0,M}$ und $[H_2SO_4]_{0,M}$ bezeichnen gedachte Anfangskonzentrationen nach der Schwefelsäurezugabe aber bevor jegliche Protolysen stattgefunden haben.

Es ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen 2), 3), 4) und 5) in 1) die Gleichung, die das System im Gleichgewicht beschreibt:

$$[H^+] + \frac{[NH_3]_{0,M}}{1 + \frac{K_S(NH_4^+)}{[H^+]}} = [H_2SO_4]_{0,M}\left(1 + \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_S(HSO_4^-)}}\right)$$

Da die Konzentration der Schwefelsäurelösung (Maßlösung) gesucht wird, wird nach $[H_2SO_4]_{0,M}$ umgestellt. Es wird $[H^+]$ durch 10^{-pH} ersetzt und $[NH_3]_{0,M}$ in der Mischung (mit Volumen V_M, siehe unten) berechnet.

$$[NH_3]_{0,M} = \frac{1{,}4865 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}}{37{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{l}} = 40{,}18 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\frac{10^{-pH} + \frac{[NH_3]_{0,M}}{1 + \frac{K_S(NH_4^+)}{10^{-pH}}}}{1 + \frac{1}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_S(HSO_4^-)}}} = [H_2SO_4]_{0,M} = 32{,}51 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Mit dieser Konzentration kann die gesamte Stoffmenge Schwefelsäure, die zur Titration verwendet wurde und die nun im Volumen

$$V_M = V_{Probe} + V_{titr.} = 25{,}00\ \text{mL} + 12{,}00\ \text{mL} = 37{,}00\ \text{mL}$$

der Mischung gelöst ist, berechnet werden.

Somit ist $n(H_2SO_4) = V_M \cdot [H_2SO_4]_{0,M}$ und

$$[H_2SO_4]_{titr.} = \frac{n(H_2SO_4)}{V_{titr.}} = \frac{37\ \text{mL} \cdot 32{,}51 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{mol}}{\text{l}}}{12\ \text{mL}} = 0{,}1002\,\frac{\text{mol}}{\text{l}} \approx 0{,}100\ \frac{\text{mol}}{\text{l}}.$$

(Mit der Hilfsangabe $1{,}000 \cdot 10^{-3}$ mol Ammoniak ergibt sich eine (gedachte) Anfangs-Mischungskonzentration $[NH_3]_{0,M} = \frac{1}{37}\frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Daraus berechnet sich eine (gedachte) Anfangs-Mischungskonzentration von $[H_2SO_4]_{0,M} = 23{,}87 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ und die Konzentration der Maßlösung zu $[H_2SO_4]_{titr.} = 73{,}61 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{mol}}{\text{l}}$.)

In der Praxis wird das Destillat zunächst in einer überschüssigen, wässrigen Säurelösung aufgefangen und danach erst einer Titration mit einer starken Säure oder starken Base als Maßlösung unterzogen, um den Stickstoffgehalt der Probe zu bestimmen. Für die Wahl der Säure zum Auffangen des Destillats kommt beispielsweise Schwefelsäure oder Borsäure zum Einsatz.

g) ***Gib*** *für die beiden Säuren (Schwefelsäure und Borsäure) jeweils* ***an****, ob die für die anschließende Titration genutzte Maßlösung sauren oder basischen Charakter besitzt.* ***Erkläre*** *worin der Vorteil bei der Titration bei Verwendung von Borsäure im Vergleich zur Verwendung von Schwefelsäure besteht.*

Bei Verwendung von Schwefelsäurelösung zum Auffangen des Destillats: Maßlösung ist basisch.
Bei Verwendung von Borsäurelösung zum Auffangen des Destillats: Maßlösung ist sauer.
(Stichpunkte mit äquivalentem Inhalt werden voll bepunktet.)

(Erklärung: Bei Verwendung der überschüssigen Schwefelsäurelösung zum Auffangen des Destillats wird diese teilweise deprotoniert und dadurch „verbraucht". Der Restgehalt der Schwefelsäurelösung wird durch eine Titration mit einer starken Base zum ersten Umschlagspunkt titriert.
Bei Verwendung der Borsäurelösung finden folgende Reaktionen statt:

$$B(OH)_3 + NH_3 + H_2O \rightarrow [B(OH)_4]^- + NH_4^+ \text{ (Reaktion mit Ammoniaklösung)}$$

$$[B(OH)_4]^- + HX \rightarrow B(OH)_3 + H_2O + X^- \text{ (Reaktion bei Titration mit Säure)}$$

HX stellt in der Reaktionsgleichung eine starke, monoprotische Säure dar. Die Säure-Maßlösung wird verwendet, um den Gehalt an $[B(OH)_4]^-$ zu bestimmen, der bei Überschuss an Borsäure gleich dem Gehalt des Ammoniaks im Destillat ist. Der Exakte Gehalt an Borsäure vor der Titration ist irrelevant, solange ein Überschuss verwendet wird.)
(Die Erklärung ist nicht verlangt und wird nicht bewertet.)

Der Vorteil bei Verwendung von Borsäurelösung gegenüber der Verwendung von Schwefelsäurelösung ist, dass eine direkte Titration vorliegt. Es muss nicht darauf geachtet werden, dass die Auffang-Säurelösung eine exakte/bekannte Konzentration aufweist.
(Inhaltlich Äquivalentes wird voll bepunktet.)

(Zusatzinfo: Die Auffanglösung wird verwendet, um Konzentrationsänderungen des Ammoniaks im Destillat durch Ausgasen zu verhindern. Durch die Reaktion mit einer Säure wird Ammoniak in eine nicht-flüchtige Form überführt.)
(Die Zusatzinfo ist nicht verlangt und wird nicht bewertet.)

Für die Synthese des Magnetits wird ein Teil der Probe zunächst mit demineralisiertem Wasser so lange gewaschen, bis die Verunreinigung nicht mehr in der Probe vorhanden ist. Die Probe wird danach vollständig getrocknet. Es liegen dann nur noch Eisen(II)- und Eisen(III)-oxid in der Probe vor. Anschließend werden 3,649 g der erhaltenen Pulvermischung unter Luftausschluss im Ofen gebrannt. Es resultieren 3,625 g reines Eisen(II,III)-oxid.

Im Ofen laufen dabei folgende chemische Reaktionen ab:

$$6\ Fe_2O_3 \longrightarrow 4\ Fe_3O_4 + O_2$$

$$6\ FeO + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_3O_4$$

$$Fe_2O_3 + FeO \longrightarrow Fe_3O_4$$

*h) **Gib** das Massenverhältnis von Eisen(III)-oxid zu Eisen(II)-oxid in der verunreinigungsfreien, getrockneten Probe vor dem Brennen im Ofen **an**.*

Die Fe_3O_4-Mischung nach dem Brennen im Ofen geht aus einer Mischung von FeO und Fe_2O_3 hervor, wobei letzteres im Überschuss vorliegt. Daher tritt ein Masseverlust beim Brennen auf, der auf den Verlust von gasförmigem Sauerstoff zurückzuführen ist:

$$6\ Fe_2O_3 \rightarrow 4\ Fe_3O_4 + O_2\ (g)$$

Die Masse an Fe_3O_4, die aus dem Überschuss an Fe_2O_3 hervorgeht, berechnet sich aus der Massendifferenz der Pulvermischung vor und nach dem Brennen.

$$4 \cdot \frac{(m_{vor} - m_{nach})}{M(O_2)} = n(Fe_3O_4)_{Überschuss} = 3{,}000 \cdot 10^{-3}\ mol$$

$$m(Fe_3O_4)_{Überschuss} = 3{,}000 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot 231{,}5\,\frac{g}{mol} = 0{,}6945\ g$$

Ohne die überschüssige Masse an Fe_3O_4 liegt eine stöchiometrische 1:1-Mischung zwischen FeO und Fe_2O_3 vor und die Reaktion verläuft formal nach:

$$FeO + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$$

$$\Rightarrow n(Fe_3O_4) - n(Fe_3O_4)_{Überschuss} = n(FeO) = n_{1:1} = 12{,}656 \cdot 10^{-3}\ mol \approx 12{,}66 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Wobei $n(Fe_3O_4) = \frac{3{,}625\ g}{231{,}5\frac{g}{mol}} = 15{,}66 \cdot 10^{-3}\ mol$.

Es ergibt sich:

$$m(FeO) = n(FeO) \cdot M(FeO) = n_{1:1} \cdot M(FeO) = 12{,}656 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot 71{,}85\,\frac{g}{mol} = 0{,}9096\ g,$$

und:

$$m(Fe_2O_3) = \left(n_{1:1} + \frac{3}{2}\,n(Fe_3O_4)_{Überschuss}\right) \cdot M(Fe_2O_3)$$

$$= \left(12{,}656 \cdot 10^{-3}\ mol + \frac{3}{2} \cdot 3{,}000 \cdot 10^{-3}\ mol\right) \cdot 159{,}69\,\frac{g}{mol} = 2{,}740\ g.$$

Schließlich ergibt sich das Massenverhältnis von Eisen(III)- zu Eisen(II)-oxid zu:

$$\frac{2{,}740\ g}{0{,}9096\ g} = 3{,}01.$$

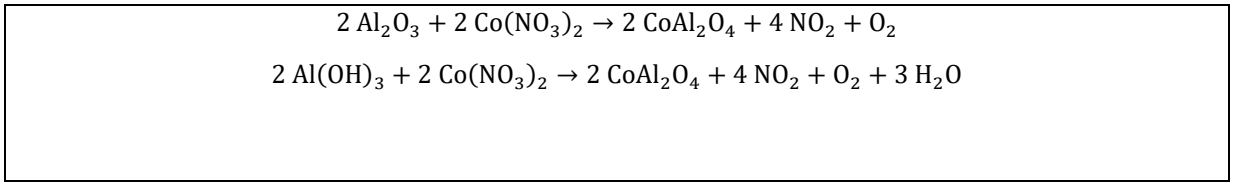
Aufgabe 4-02 Alu Baba und die 40 Ionen: Die wundersame Geschichte vom wunderbaren Aluminium 34,5 Punkte

Kapitel I: Was zuvor geschah…

Ein bekannter Nachweis von Aluminium ist die Herstellung des Pigments „Thénards Blau“, ein Cobaltspinell. Der Nachweis wird durchgeführt, indem etwas Probensubstanz (mit $Al(OH)_3$ oder Al_2O_3) und eine sehr geringe Menge Cobalt(II)-nitrat gemischt und dann in einem feuerfesten Gefäß ausgeglüht werden.

a)

i. ***Gib*** *die Reaktionsgleichung für die Festkörpersynthese von „Thénards Blau“, ausgehend von $Al(OH)_3$ oder Al_2O_3 und Cobalt(II)-nitrat* ***an****.*



ii. ***Nenne****, worauf die Farbigkeit des Cobaltspinells beruht.*

Die blaue Farbe beruht auf d-d-Übergängen im Co^{2+}.

Erklärung (nicht gefordert): Co^{2+} ist im Thénards Blau (=Spinellstruktur) tetraedrisch koordiniert. Die Kristallfeldaufspaltung des $3d^7$-Ions Co^{2+} sorgt dafür, dass diverse d-d-Übergänge im Tanabe-Sugano-Diagramm möglich sind, die die Komplementärfarbe von blau (nämlich gelb) absorbieren.

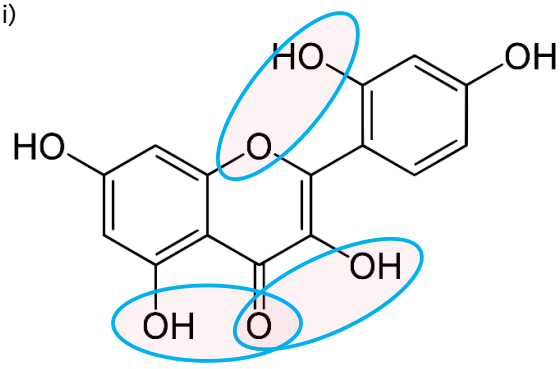
Ein alternativer Nachweis von Al^{3+} ist die Herstellung eines Morin-Farblacks. Bei der Herstellung reagiert ein Al^{3+}-Ion mit drei Molekülen Morin, sodass sich ein fluoreszierender Chelat-Komplex bildet. Im Morin-Molekül gibt es mehrere Strukturelemente, die drei geeignete Bindungsstellen für einen Chelatkomplex mit Al^{3+} bereitstellen könnten.

b)

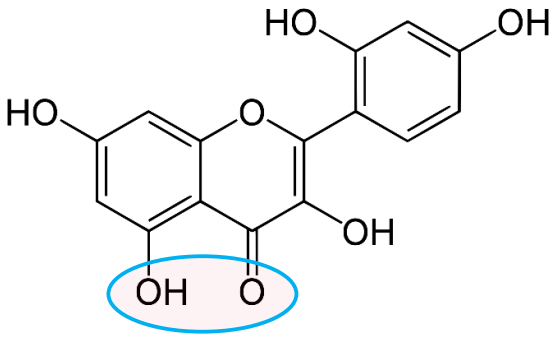
i. ***Markiere*** *alle diese Strukturelemente, an denen sich ein Chelatkomplex bilden kann.*

ii. ***Markiere*** *das Paar Bindungsstellen, das bei der Komplexbildung bevorzugt werden sollte, wenn sterische Wechselwirkungen zur Abwägung herangezogen werden.*

i)

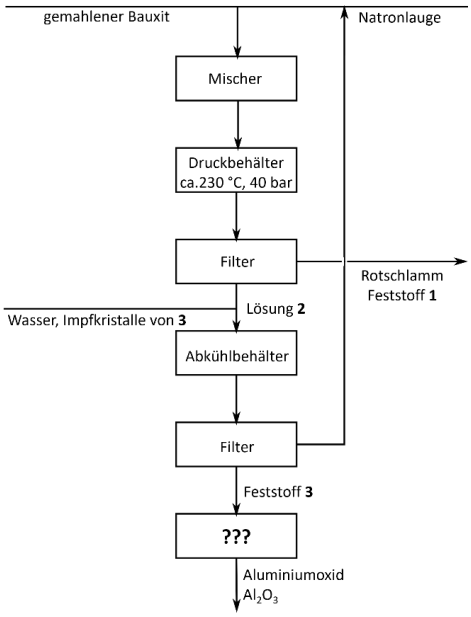


ii)



Kapitel II: Der Aluminiumsynthese erster Teil

Die Aluminiumherstellung ist ein ressourcenintensiver Prozess. Hohe Energie- und Chemikalienbedarfe gehen einher mit Nebenprodukten, die eine Belastung für die Umwelt darstellen können. Technisch wird Aluminium aus Aluminiumoxid hergestellt, welches aus mineralischen Quellen, vor allem roter Bauxit (AlO(OH) verunreinigt mit bis zu 25 % Fe_2O_3 und weiteren Oxiden) gewonnen wird. Das Bayer-Verfahren zur Al_2O_3-Herstellung aus Bauxit ist im folgenden Prozessfließbild dargestellt.



*c) **Gib** die Summenformeln der hauptsächlichen Zwischen- und Nebenprodukte **1**, **2** und **3** **an**.*

1: $Fe(OH)_3$

2: $Na^+ + [Al(OH)_4]^-$

3: $Al(OH)_3$

Spezies **3** verhält sich amphoter.

*d) **Erläutere** den Begriff Amphoterie am Beispiel von Reaktionen von **3**. **Erkläre** kurz und **gib** die zugehörigen Reaktionsgleichungen **an**. **Nenne** genau zwei weitere chemische Verbindungen, die die gleiche Amphoterie zeigen wie **3**.*

Ein amphoterer Stoff reagiert abhängig von seiner Umgebung auf unterschiedliche Weise. $Al(OH)_3$ ist sowohl im Sauren als auch im Basischen löslich und reagiert dabei als Base bzw. als Säure.

$$Al(OH)_3 + 3\,H_3O^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 6\,H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- + Na^+ \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- + Na^+$$

Weitere amphotere Hydroxide: $Cu(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Sb(OH)_5$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$

e) ***Kreuze an****, welches technische Verfahren für den Schritt von* ***3*** *zu* Al_2O_3 *angewendet wird und* ***gib*** *die Reaktionsgleichung für diesen Schritt* ***an****.*

Aluminothermisches Verfahren	Filtration	Gefriertrocknung	Kalzinierung	Umkehrosmose
□	□	□	X	□

$$2\ Al(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

Bauxit enthält je nach Lagerstätte unterschiedliche Massenanteile an SiO_2, welches im Bayer-Verfahren zum Natriumsilicataluminat $[Na_2(Al_2SiO_6)\cdot 2H_2O]$ reagiert.

f) ***Gib*** *die Reaktion von* SiO_2 *mit NaOH und AlO(OH) zu* $[Na_2(Al_2SiO_6)\cdot 2H_2O]$ ***an****.* ***Begründe****, warum für das Bayer-Verfahren bevorzugt Si-arme Bauxite verwendet werden.*

$$2\ AlO(OH)\ +\ SiO_2\ +\ 2\ NaOH\ \longrightarrow\ Na_2(Al_2SiO_6)\cdot 2\ H_2O$$

Diese Nebenreaktion ist unerwünscht, da Al und NaOH aus dem Prozess entzogen werden. Durch Einsatz von Si-armen Rohstoffen wird das Ausmaß dieses wirtschaftlichen Schadens reduziert.

g) ***Beschreibe*** *zwei mögliche Umweltbelastungen, die von Rotschlamm ausgehen.*

Basischer pH (Gewässerbelastung);

Aufkonzentration an Schwermetalloxiden aus dem Bauxit (Gewässerbelastung);

Hohes Volumen (Platzbedarf von Lagerstätten)

Der Eisengehalt einer Rotschlammprobe soll bestimmt werden. Dazu werden 3,00 g der Probe aufgeschlossen, von störenden Fremdionen befreit und das verbleibende Fe^{3+}-haltige Filtrat quantitativ mit H_2SO_3 behandelt (Reaktion 1). Nach dem Austreiben von SO_2 durch Erhitzen (Reaktion 2) wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf 250 mL aufgefüllt. Je 25 mL der Lösung werden mit 0,02-molarer $KMnO_4$-Lösung (Titer = 0,998) bis zum Farbumschlag von farblos nach violett titriert (Reaktion 3). Der mittlere Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung beträgt 21,9 mL.

h) ***Schreibe*** *die Reaktionsgleichungen für Reaktion 1 und Reaktion 3* ***auf****.* ***Begründe*** *kurz die Notwendigkeit von Reaktion 2.* ***Berechne*** *den Massenanteil von Eisen in der Probe.*

Reaktion 1: $2\ Fe^{3+} + H_2SO_3 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Fe^{2+} + H_2SO_4 + 2\ H_3O^+$

Reaktion 3: $5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H_3O^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12\ H_2O$

Begründung Reaktion 2: Es ist eine Redox-Titration. SO_3^{2-} lässt sich zu SO_4^{2-} oxidieren, sodass keine saubere quantitative Bestimmung der Oxidation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ gemäß Reaktion 3 möglich ist.

Berechnung:

$n_{\text{Mn,Aliquot}} = \text{Verbrauch} \cdot \text{Titer} \cdot c$

$0{,}0219\ \text{L} \cdot 0{,}998 \cdot 0{,}02\ \text{mol L}^{-1} = 4{,}37124 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}$

$n_{\text{Fe,Aliquot}} = 5 \cdot n_{\text{Mn,Aliquot}}$

$5 \cdot 4{,}37124 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} = 2{,}18562 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}$

$m_{\text{Fe,Probe}} = 10 \cdot n_{\text{Fe, Aliquot}} \cdot M_{\text{Fe}} = 1{,}22\ \text{g}$

$\omega_{Fe,\text{Probe}} = \frac{1{,}22\ \text{g}}{3{,}00\ \text{g}} = 0{,}407 = 40{,}7\ \%$

Zwischenspiel: Die Aktivierung von Aluminium

Etwa drei Viertel des weltweit hergestellten Aluminiumoxids wird weiter zu reinem Aluminium verarbeitet. Die Reduktion ist energetisch aufwändig, da Aluminium eine hohe Affinität zu Sauerstoff aufweist. Reines Aluminium ist durch eine dünne Passivierungsschicht vor weiterer Oxidation geschützt. Für manche Reaktionen muss es daher aktiviert werden. Das kann durch Herstellung von Aluminiumamalgam (AlHg) geschehen.

i) ***Formuliere*** *die Reaktionsgleichung für die Zersetzung von Aluminiumamalgam mit Wasser.*

$$2\ \text{AlHg} + 6\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\ \text{Al(OH)}_3 + 2\ \text{Hg} + 3\ \text{H}_2$$

Kapitel III: Der Aluminiumsynthese zweiter Teil

Ein großer Teil des industriell hergestellten Al_2O_3 wird mittels Schmelzflusselektrolyse (Hall-Héroult-Prozess) weiter zu reinem Aluminium verarbeitet. Dabei werden Graphit-Elektroden genutzt.

j) ***Stelle*** *die Redoxgleichung für die Aluminiumelektrolyse* ***auf****.*

Kathode:

$$\text{Al}^{3+} + 3\ \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$$

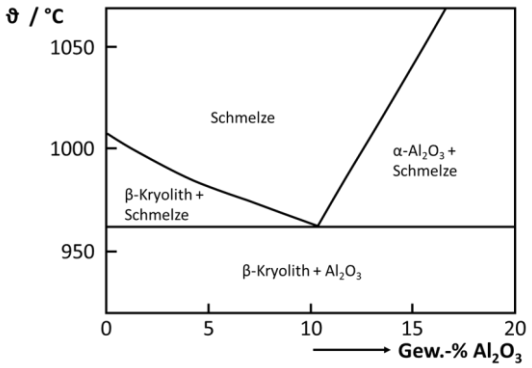
Anode:

$$\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\ \text{e}^-$$

Gesamt:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\ \text{C} \rightarrow 2\ \text{Al} + 3\ \text{CO}$$

Reines Aluminiumoxid hat eine Schmelztemperatur von 2045 °C. Um die Temperatur zu reduzieren, wird im Hall-Héroult-Prozess vor der Elektrolyse eine bestimme Menge Kryolith ($Na_3[AlF_6]$) beigemischt. Rechts ist das Phasendiagramm dieses binären Gemisches gezeigt. Es wird eine Mischung verwendet, die einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt hat. Das ist am Koexistenzpunkt „Schmelze – reine Phase A – reine Phase B“ der Fall.



k) ***Gib an****, wie ein Gemisch an diesem Koexistenzpunkt genannt wird.*

Eutektikum.

l) ***Gib an****, welchen Gewichtsanteil (in %) Kryolith in diesem Gemisch hat.*

Ca. 89 %

m) ***Zeige*** *mithilfe der Gibbs'schen Phasenregel, dass die Koexistenz von Schmelze und beiden reinen Phasen nur in einem Punkt möglich ist. Hinweis: Beachte, dass der Druck hier kein verfügbarer Freiheitsgrad ist, und passe die Gibbs'sche Phasenregel entsprechend an.*

Für Feststoffe bei konstantem Druck gilt: $f = K - P + 1$, d.h. gegenüber der Phasenregel ohne Druckeinschränkung ist ein Freiheitsgrad weniger verfügbar. Es gilt: $K = 2$ (zwei Komponenten A und B) und $P = 3$ (Schmelze, reine Phase A, reine Phase B). Damit gilt: $f = 2 - 3 + 1 = 0$, d.h. es ist nur ein Punkt möglich.

In einer industriellen Elektrolyseanlage fließt ein Strom von 300 kA.

n) ***Berechne****, wie lange die Elektrolyse pro Tonne reinem Al betrieben werden muss.*

Anwendung Faraday'scher Gesetze: $Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F$

$$\Leftrightarrow t = \frac{n \cdot z \cdot F}{I}$$

$$I = 300\ \text{kA}$$

$$n = \frac{1\text{t}}{M(\text{Al})} = \frac{1 \cdot 10^6\text{g}}{26{,}98\ \text{g mol}^{-1}}$$

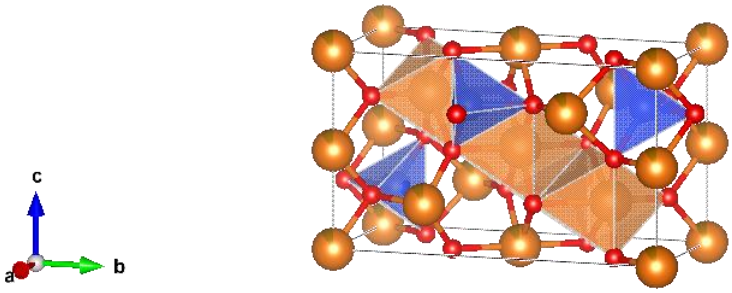
$$z = 3$$

$$t = \frac{1 \cdot 10^6\text{g} \cdot 3 \cdot 9{,}648533 \cdot 10^4\ \text{C mol}^{-1}}{26{,}98\ \text{g mol}^{-1} \cdot 300\ \text{kA}} = 3{,}6 \cdot 10^4\ \text{s} = 10\ \text{h}$$

Bildquelle: In Anlehnung an http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/vlus/technischeelektrolyse.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/kap_11_3/kap11_3b/kap11_34c.vscml.html, abgerufen am 17.05.2022

Aufgabe 4-03 (Un-)Gewöhnliche Silikate 34 Punkte

Es gibt Theorien zur Entstehung von biologischem Leben auf der Erde, in denen poröse Mineralien eine entscheidende Rolle als Katalysatoren für die Bildung von Biopolymeren gespielt haben. Die postulierten katalytischen Eigenschaften involvieren dabei sowohl die Gegenwart von Übergangsmetallkationen im Mineral, als auch topologische Effekte durch die Beschaffenheit der Poren. Ein bekanntes Mineral, das in diesem Zusammenhang von Bedeutung ist, ist Olivin. Bei Olivin handelt es sich um eine Gruppe von Mischkristallen mit der Zusammensetzung $(Mg,Fe)_2SiO_4$, die eine Mischreihe bilden, an deren Enden die Minerale Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4) stehen. Sie kristallisieren in der Raumgruppe *Pbnm* (Nr. 62) und der gezeigten Kristallstruktur. In der nachstehenden Tabelle sind die Gitterparameter für Olivin mit ausgewählten Zusammensetzungen ($Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$) gegeben.



Struktur von Olivin: Kationen, die vollständig in der Elementarzelle liegen, sind mit ihren anionischen Koordinationspolyedern gezeigt. Die gezeigte Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Rot: Sauerstoff, blau: Silizium, orange: Magnesium/Eisen

x (Eisenanteil)	2 - *x*	*a* / Å	*b* / Å	*c* / Å
0,00	2,00	4,76	10,21	5,98
0,22	1,78	4,76	10,22	5,99
0,35	1,65	4,77	10,25	6,00
0,38	1,62	4,77	10,25	6,00
1,74	0,26	4,81	10,45	6,08
2,00	0,00	4,82	10,48	6,09

a) ***Untersuche*** *die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Eisenanteil x in Olivin durch grafische Auftragung und* ***bestimme*** *aus diesen Auftragungen die Gitterparameter eines Olivins mit der Zusammensetzung $Mg_1Fe_1SiO_4$. Beachte, dass es aufgrund der unterschiedlichen Größenordnung der Gitterparameter sinnvoll sein kann, mehrere Diagramme zu erstellen.*

Lineare Regression ergibt:

$a = 0{,}033\ \text{Å} \cdot x + 4{,}755\ \text{Å}$

$b = 0{,}140\ \text{Å} \cdot x + 10{,}201\ \text{Å}$

$c = 0{,}054\ \text{Å} \cdot x + 5{,}981\ \text{Å}$

und damit folgt für $x = 1$: $a = 4{,}788\ \text{Å}; b = 10{,}341\ \text{Å}; c = 6{,}035\ \text{Å}$

b) ***Gib*** *die Ladung der Eisenionen in Olivin und deren Elektronenkonfiguration* ***an****.*

Das Eisenkation liegt auf einem Magnesiumplatz und ist deshalb zweifach positiv geladen.

Fe^{2+}: $[Ar]3d^6$

In der folgenden Tabelle sind einige Ionenradien nach Shannon in Abhängigkeit von Ionenladung, Koordination und Spinzustand (HS = High Spin, LS = Low Spin) angegeben.

Ion	*Ladung*	*Koordination*	*Spinzustand*	*Ionenradius / Å*
Mg	*2*	*IV*	*-*	*0,57*
		V	*-*	*0,66*
		VI	*-*	*0,72*
		VIII	*-*	*0,89*
		XII	*-*	*1,21*
Fe	*2*	*IV*	*HS*	*0,63*
		VI	*LS*	*0,61*
			HS	*0,78*
		VIII	*HS*	*0,92*
	3	*IV*	*HS*	*0,49*
		VI	*LS*	*0,55*
			HS	*0,65*
		VIII	*HS*	*0,78*
	4	*VI*	*-*	*0,59*
	6	*IV*	*-*	*0,25*
Si	*4*	*IV*	*-*	*0,26*
		VI	*-*	*0,40*
O	*–2*	*VI*	*-*	*1,40*

c) ***Begründe*** *anhand der Abhängigkeit der Gitterparameter vom Eisenanteil, ob die Eisenionen in Olivin im HS-Zustand oder LS-Zustand vorliegen.* ***Begründe,*** *welche Arten von Magnetismus für Fayalit (Fe_2SiO_4) wahrscheinlich wären. Berücksichtige dabei, dass es zwei verschiedene kristallografische Lagen gibt, auf denen die Eisenionen lokalisiert sind. Die Eisenionen sind gleichmäßig auf die beiden Lagen verteilt.*

Die Gitterparameter wachsen mit steigendem Eisenanteil, das heißt das Eisenkation muss größer als das Magnesiumkation sein. Bei sechsfacher Koordination kommt damit nur Fe(II) im High-Spin-Zustand in Frage.

Im High-Spin-Zustand hat Fe(II) ein relativ starkes magnetisches Moment.

Das heißt es wird unterhalb einer gewissen Temperatur entweder Ferro- oder Antiferromagnetismus erwartet. Aufgrund der relativ hochsymmetrischen Kristallstruktur ist Paramagnetismus im Grundzustand unwahrscheinlich. Ferrimagnetismus tritt eher auf, wenn unterschiedliche Atome mit einem magnetischen Moment in einer Struktur vorkommen. Da die Eisen(II)-Kationen die einzigen Atome mit magnetischem Moment in der Struktur sind, wäre Ferrimagnetismus ebenfalls ungewöhnlich.

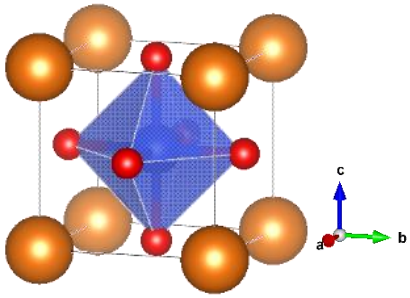
Aufgrund der unterschiedlichen kristallografischen Positionen ist es möglich, dass sich die magnetischen Momente der Eisenkationen gegenseitig aufheben. In der Tat ist das Material antiferromagnetisch.

d) ***Begründe,*** *welcher Effekt für die zunehmend grüne Färbung von Olivin mit steigendem Eisengehalt verantwortlich ist.*

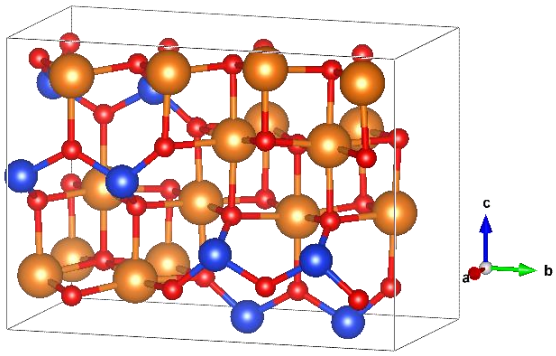
Elektronische Übergänge zwischen den d-Orbitalen der Eisenkationen im oktaedrischen Ligandenfeld führen zu Absorption im sichtbaren Bereich.

Mit steigender Eisenkonzentration steigt nach dem Lambert-Beer-Gesetz die Absorbanz im entsprechenden Wellenlängenbereich, was sich in einer zunehmend intensiven Grünfärbung äußert.

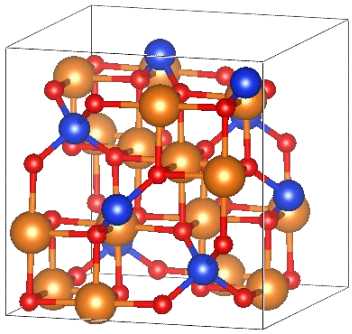
Olivine sind außerdem ein wesentlicher Bestandteil der Erdkruste. Abhängig von Druck und Temperatur durchlaufen sie Phasenumwandlungen. Fayalit zum Beispiel durchläuft die Modifikationen Wadsleyit und Ringwoodit, die die gleiche Summenformel wie Fayalit haben, aber eine andere Anzahl an Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ab einem bestimmten Druck zerfällt Fayalit dann in Bridgmanit ($MgSiO_3$) und Magnesiowüstit (MgO).



Bridgmanit: Raumgruppe $Pm\bar{3}m$
a = b = c = 3,45 Å



Wadsleyit: Raumgruppe $Imma$
a = 5,71 Å; b = 11,47 Å; c = 8,28 Å



Ringwoodit: Raumgruppe $Fd\bar{3}m$
a = b = c = 8,11 Å

e) ***Berechne*** *die röntgenografische Dichte von Bridgmanit, Wadsleyit, Ringwoodit und Forsterit unter der Annahme, dass kein Eisen in den Strukturen enthalten ist.* ***Ordne*** *die 4 Minerale dann von oben beginnend nach der Tiefe in der Erdkruste, in der sie jeweils hauptsächlich vorkommen.*

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V_{EZ}}$$

$$M(\mathrm{Mg_2SiO_4}) = 140{,}69\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}, M(\mathrm{MgSiO_3}) = 100{,}39\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$

Forsterit: $Z = 4, \rho = 3{,}22\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}$

Bridgmanit: $Z = 1, \rho = 4{,}06\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}$

Wadsleyit: $Z = 8, \rho = 3{,}45\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}$

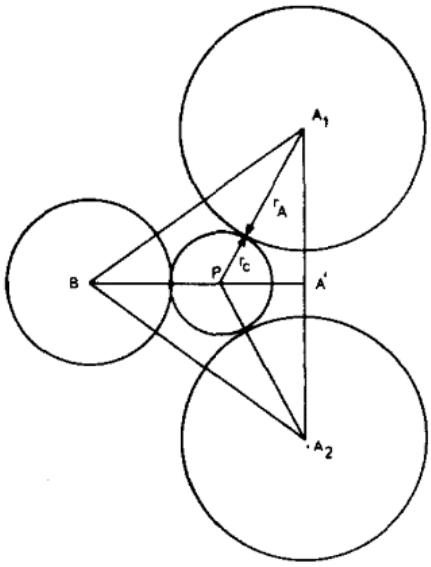
Ringwoodit: $Z = 8, \rho = 3{,}50\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}$

Reihenfolge von oben nach unten in der Erdkruste:

Forsterit, Wadsleyit, Ringwoodit, Bridgmanit

Bridgmanit besitzt eine Perowskit-Struktur, welche dafür bekannt ist, dass sie leitfähig für Oxidionen wird, wenn sie Sauerstoffleerstellen enthält. Die Oxidionen müssen dabei durch das gezeigte Dreieck aus Kationen (A = Mg, B = Si) in der Struktur migrieren. Die Strecke $\overline{A_1A_2}$ entspricht dem Gitterparameter *a* der Struktur.

f) ***Berechne*** *den maximalen Radius r_c, den ein Oxidion besitzen darf, sodass es durch die Lücke zwischen den Kationen hindurchpasst. Nimm dabei an, dass sich alle Ionen wie harte Kugeln verhalten. Die benötigten Ionenradien findest du in der Tabelle zu Aufgabenteil b).*



Gitterkonstante: $\overline{A_1A_2} = a$ (1)

½ Raumdiagonale: $\overline{A_1B} = \overline{A_2B} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ (2)

aus (1) und (2) folgt: $\overline{BA'} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ (3)

aus der Zeichnung: $\overline{A_2P} = \overline{A_1P} = r_A + r_C$ (4)

und $\overline{BP} = r_B + r_C$ (5)

Pythagoras im Dreieck $PA'A_2$:

$(\overline{PA'})^2 + (\overline{A'A_2})^2 = (\overline{A_2P})^2 \Leftrightarrow (\overline{PA'})^2 + \frac{a^2}{4} = (r_A + r_C)^2 \Leftrightarrow \overline{PA'} = \sqrt{(r_A + r_C)^2 - \frac{a^2}{4}}$ (6)

mit (5) und (3) folgt: $\overline{BP} + \overline{PA'} = \overline{BA'} \Leftrightarrow (r_B + r_C) + \overline{PA'} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ (7)

einsetzen von (6) in (7) ergibt nach Umformung:

$r_C = \frac{a\left(\frac{3}{4}a - \sqrt{2}\cdot r_B\right) - [(r_A - r_B)(r_A + r_B)]}{2(r_A - r_B) + \sqrt{2}\cdot a}$ (8)

Damit folgt für den kritischen Radius in Bridgmanit:

mit $a = 3{,}45\ \text{Å}, r(\text{Mg}^{2+}, \text{XII}) = 1{,}21\ \text{Å}, r(\text{Si}^{4+}, \text{VI}) = 0{,}40\ \text{Å}$

$r_C = 0{,}87\ \text{Å}$

An der Erdoberfläche verwittern Olivine mit der Zeit zu Magnesiumcarbonat, Siliziumdioxid und Eisen(III)oxid und nehmen dabei Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre auf. Es gibt daher Versuche Olivine zur CO_2-Speicherung zu verwenden.

g) ***Berechne*** *die Masse an CO_2, die von einer Tonne Olivin der Zusammensetzung $Fe_{0,2}Mg_{1,8}SiO_4$ unter der Annahme vollständiger Reaktion zu den besagten Verwitterungsprodukten gespeichert werden kann.* ***Stelle*** *hierzu zunächst eine Reaktionsgleichung mit ganzzahligen Koeffizienten für die Verwitterungsreaktion* ***auf****.*

$$M\left(\mathrm{Fe_{0,2}Mg_{1,8}SiO_4}\right) = 147{,}00\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$

$$20\ \mathrm{Fe_{0,2}Mg_{1,8}SiO_4} + 36\ \mathrm{CO_2} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\ \mathrm{Fe_2O_3} + 20\ \mathrm{SiO_2} + 36\ \mathrm{MgCO_3}$$

$$\Rightarrow \frac{n(\mathrm{CO_2})}{n(\mathrm{Olivin})} = \frac{36}{20} = 1{,}8$$

$$m(\mathrm{CO_2}) = n(\mathrm{CO_2}) \cdot M(\mathrm{CO_2}) = n(\mathrm{Olivin}) \cdot 1{,}8 \cdot M(\mathrm{CO_2}) = 1{,}8 \cdot m(\mathrm{Olivin}) \cdot \frac{M(\mathrm{CO_2})}{M(\mathrm{Olivin})}$$

$$= 538{,}9\ \mathrm{kg}$$

	$\Delta_f H^{\ominus}\ (298{,}15\ K) / \frac{kJ}{mol}$	$S^{\ominus}\ (298{,}15\ K) / \frac{J}{mol \cdot K}$
Fe	0	27,3
O_2	0	205,15
$MgCO_3$	− 1095,8	65,7
CO_2	− 393,5	213,8
SiO_2	− 910,7	41,5
Fe_2O_3	− 824,2	87,4
MgO	− 601,6	27,0
Mg_2SiO_4	− 2170,2	95,45

h) ***Berechne*** *aus den angegebenen thermodynamischen Daten die Mindesttemperatur, die nötig ist, um das in Magnesiumcarbonat gebundene CO_2 in Anwesenheit von Siliciumdioxid unter Rückgewinnung von Forsterit (Mg_2SiO_4) wieder freizusetzen. Nimm dabei an, dass Bildungsenthalpie und -entropie näherungsweise temperaturunabhängig sind.*

$$2\ \mathrm{MgCO_3} + \mathrm{SiO_2} \longrightarrow \mathrm{Mg_2SiO_4} + 2\ \mathrm{CO_2}$$

$$\Delta_r H = 2 \cdot \Delta_f H^{\ominus}(\mathrm{CO_2}) + \Delta_f H^{\ominus}(\mathrm{Mg_2SiO_4}) - \Delta_f H^{\ominus}(\mathrm{SiO_2}) - 2 \cdot \Delta_f H^{\ominus}(\mathrm{MgCO_3}) = 145{,}1\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

$$\Delta_r S = 2 \cdot S^{\ominus}(\mathrm{CO_2}) + S^{\ominus}(\mathrm{Mg_2SiO_4}) - S^{\ominus}(\mathrm{SiO_2}) - 2 \cdot S^{\ominus}(\mathrm{MgCO_3}) = 350{,}15\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0$$

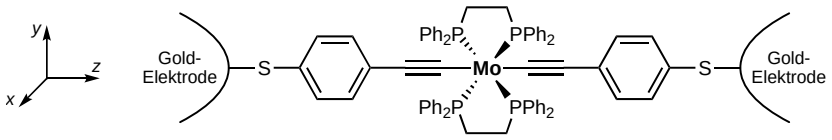
$$145{,}1\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} - T \cdot 350{,}15\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} < 0$$

$$T > 414{,}4\ \mathrm{K} = 141{,}2\ ^{\circ}\mathrm{C}$$

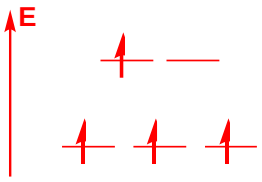
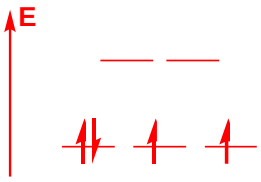
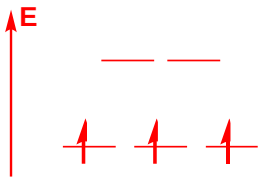
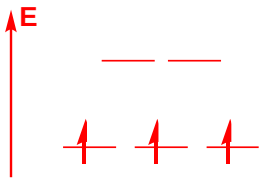
Aufgabe 4-04 Allerlei vom Transistor 32 Punkte

Teil I: Der vielleicht kleinste Transistor der Welt?

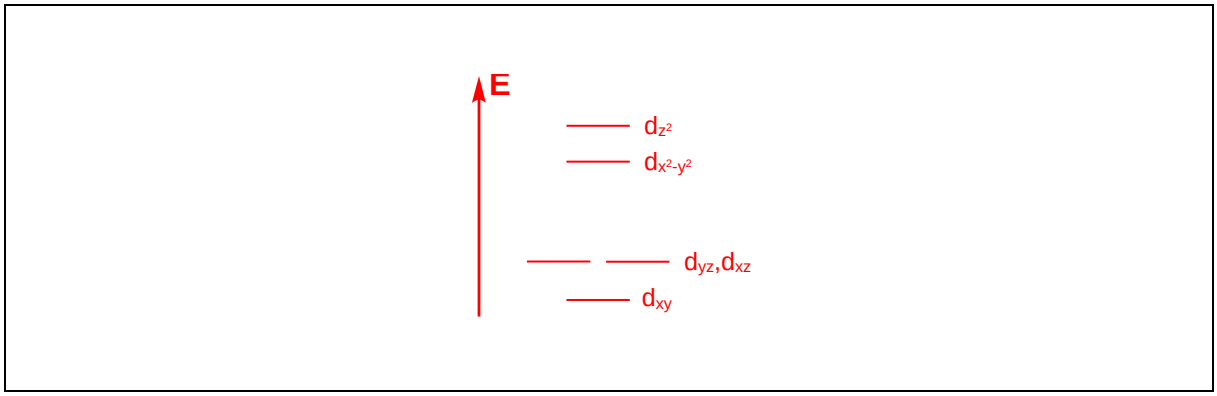
Damit mehr Transistoren auf einen Chip passen, werden Jahr für Jahr kleinere Transistoren entwickelt. Da die Größe eines Transistors bald die Größenordnung von Atomen erreichen könnte, wird intensiv an Transistoren geforscht, die nur aus wenigen Atomen bestehen. Eine Gruppe von Wissenschaftlern hat solche Transistoren gebaut, indem sie eine Komplexverbindung zwischen zwei Goldelektroden platziert haben. Durch Änderungen der magnetischen und elektrochemischen Bedingungen kann gezielt der Ladungs- und Spinzustand des komplexierten Metallions manipuliert werden und so Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Systems genommen werden.



a) ***Zeichne*** *in die Abbildung auf deinem Antwortbogen für* Mo^{II} *und* Mo^{III} *jeweils die Elektronenbesetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld für high- sowie low-spin* ***ein***. ***Gib*** *für jeden der vier Fälle den resultierenden Gesamtspin* ***an***.

Mo^{II} / high-spin	Mo^{II} / low-spin	Mo^{III} / high-spin	Mo^{III} / low-spin
			
S = 2	S = 1	S = 3/2	S = 3/2

b) *Tatsächlich liegt im obigen Komplex kein perfekt oktaedrisches Ligandenfeld vor. Die Liganden sind entlang der z-Achse etwas näher an das Zentralatom herangerückt, was zu einer weiteren Aufspaltung zuvor entarteter d-Orbitale führt.* ***Skizziere*** *qualitativ die Aufspaltung der d-Orbitale im betrachteten Ligandenfeld und* ***beschrifte*** *die Orbitale eindeutig.*

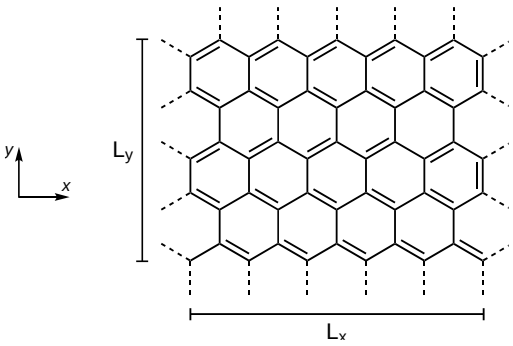


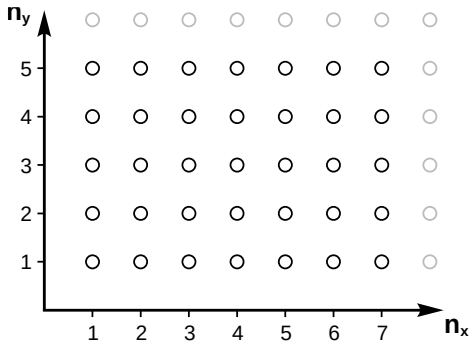
<u>Teil II</u>: Graphen-Transistoren gegen Alkohol-Exzesse?

Neuartige Graphen-Feldeffekt-Transistoren profitieren von den besonderen elektrischen Eigenschaften von Graphen, von denen wir einige anhand einfacher Modelle herleiten können. Da Graphen aus sehr vielen in einer Ebene angeordneten sp^2-hybridisierten C-Atomen besteht (vgl. Abbildung links), können wir annehmen, dass die π-Elektronen vollständig delokalisiert sind und sich frei in einer 2D-Box bewegen. Dafür gibt gemäß dem ‚Teilchen in der Box'-Modell folgender Ausdruck die möglichen Energieniveaus an, die jeweils von zwei Elektronen besetzt werden können:

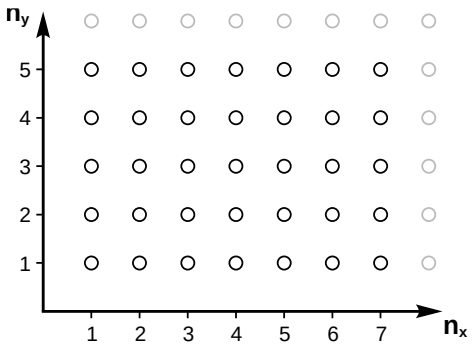
$$E_{n_x,n_y} = \left(\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2} + \frac{{n_y}^2}{{L_y}^2}\right) \cdot \frac{h^2}{8 \cdot m_e}$$

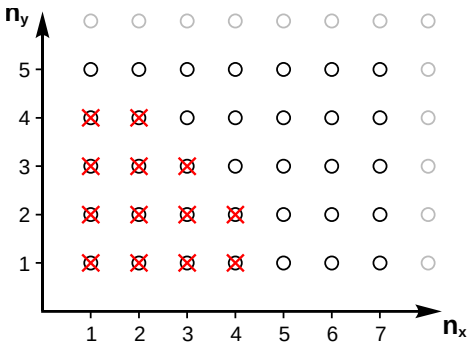
Dabei sind n_x, n_y natürliche Quantenzahlen, L_x und L_y bezeichnen die Abmessungen der Box in x- und y-Richtung, h ist die Planck-Konstante und m_e die Elektronenmasse. Die so berechneten Energieniveaus können als Punkte auf einer Ebene dargestellt werden (vgl. Abbildung rechts). In einer quadratischen Box ist der Abstand eines Punkts vom Ursprung dabei proportional zur Quadratwurzel der Energie des Niveaus, das durch den Punkt repräsentiert wird.





c) *Betrachte eine quadratische 2D-Box, in der die 13 untersten Energieniveaus vollständig mit Elektronen besetzt sind.* ***<u>Markiere</u>*** *in der Abbildung auf deinem Antwortbogen alle besetzten Energieniveaus und* ***<u>gib</u>*** *jeweils alle Kombinationen von n_x und n_y* ***<u>an</u>****, die zum höchsten besetzten bzw. niedrigsten unbesetzten Energieniveau des Systems gehören.*





Höchste besetzte Energieniveaus: (n_x,n_y) = (2,4) und (4,2)

Niedrigste unbesetzte Energieniveaus: (n_x,n_y) = (3,4) und (4,3)

In Systemen mit vielen Elektronen gibt es kein einzelnes höchstes besetztes Energieniveau, sondern vielmehr mehrere Zustände mit fast gleicher Energie. Diese höchsten besetzten Energieniveaus legen das sogenannte Fermi-Niveau fest. Alle darüber liegenden Energieniveaus sind unbesetzt.

*d) Betrachte eine quadratische Graphenschicht mit der Seitenlänge 20 nm und einer C-C-Bindungslänge von 142 pm. **Berechne** die Anzahl der π-Elektronen in der Graphenschicht. Vernachlässige dabei zur Vereinfachung die Elektronen am Rand der Schicht.*

Jedes Sechseck aus der Graphenstruktur umfasst zwei π-Elektronen und besitzt eine Fläche von $\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (142\ \mathrm{pm})^2 = 52388\ \mathrm{pm}^2$. Demzufolge gilt für die Anzahl der π-Elektronen:

$$N = 2 \cdot \frac{(20\ \mathrm{nm})^2}{52388\ \mathrm{pm}^2} = 15271$$

e) Berechne das Fermi-Niveau der Graphenschicht aus Aufgabe d). Falls du d) nicht lösen konntest, verwende 12.000 für die Anzahl der π-Elektronen.

Tipp: Ein Kreis mit Radius R um den Ursprung besitzt in der betrachteten Ebene die Gleichung $n_x{}^2 + n_y{}^2 = R^2$ und die Fläche $A = \pi \cdot R^2$.

Betrachtet man alle Energieniveaus, deren Energie unterhalb eines bestimmten Werts E liegt, so sind dies in der Ebenendarstellung alle Zustände, die innerhalb eines Viertelkreises um den Ursprung liegen. Für dessen Radius R gilt in Abhängigkeit der Energie E:

$$E = \left(n_x{}^2 + n_y{}^2\right) \cdot \frac{\mathrm{h}^2}{8 \cdot \mathrm{m_e} \cdot L^2} \Leftrightarrow R^2 = n_x{}^2 + n_y{}^2 = \frac{E \cdot 8 \cdot \mathrm{m_e} \cdot L^2}{\mathrm{h}^2}$$

Jedes besetzte Energieniveau nimmt in der Ebene eine Fläche von 1 ein, der Viertelkreis eine Fläche von $\frac{\pi}{4} \cdot R^2$. Damit folgt:

$$A = \frac{N}{2} \cdot 1 = \frac{\pi}{4} \cdot R^2 \Leftrightarrow R^2 = \frac{2 \cdot N}{\pi}$$

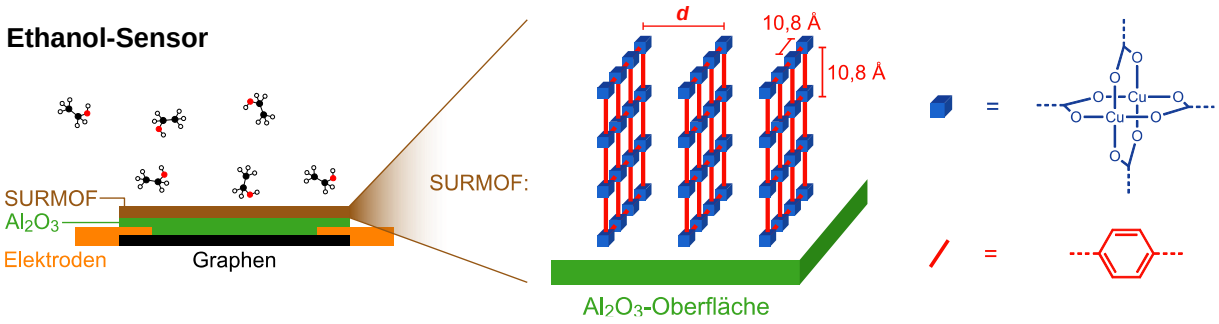
Gleichsetzen:

$$R_{Fermi}{}^2 = \frac{E_{Fermi} \cdot 8 \cdot \mathrm{m_e} \cdot L^2}{\mathrm{h}^2} = \frac{2 \cdot N}{\pi}$$

$$E_{Fermi} = \frac{2 \cdot N \cdot \mathrm{h}^2}{8\pi \cdot \mathrm{m_e} \cdot L^2} = \frac{2 \cdot 15271 \cdot \mathrm{h}^2}{8\pi \cdot \mathrm{m_e} \cdot (20\ \mathrm{nm})^2} = 1{,}46 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J}$$

Mit dem Ersatzergebnis folgt $E_{Fermi} = 1{,}15 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J}$.

Eine Besonderheit von Graphen ist, dass dessen Eigenschaften empfindlich auf äußere Einflüsse reagieren, was es zu einem aktiven Sensormaterial macht. Beispielsweise ist es Forschern gelungen, Sensoren auf Graphenbasis herzustellen, die äußerst empfindlich auf Ethanol reagieren. Dazu wurde auf der Graphenschicht eines Transistors eine dünne Schicht Aluminiumoxid (Al_2O_3) aufgetragen, auf der wiederum eine SURMOF-Schicht (SURface-anchored Metal-Organic Framework) aus Cu^{II}- und Terephthalat-Ionen liegt. Das SURMOF ist schichtartig aufgebaut, wie die folgende Abbildung schematisch zeigt.

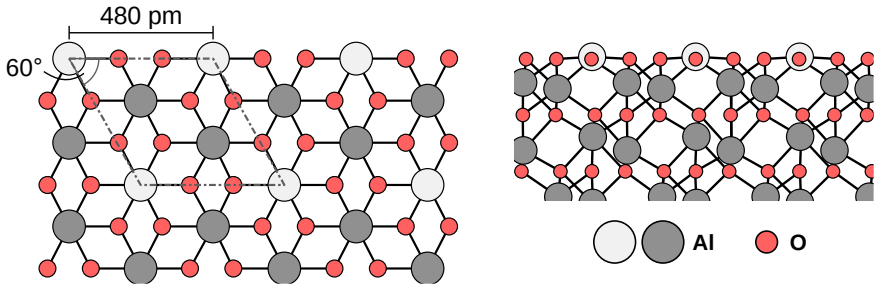


f) Die Dichte des betrachteten SURMOFs beträgt 1,157 $g \cdot cm^{-3}$. ***Berechne*** *ausgehend davon den Abstand d zweier Schichten in der SURMOF-Struktur.*

Eine Elementarzelle umfasst 2 Formeleinheiten Kupfer(II)-terephthalat ($M = 227{,}66\,\frac{g}{mol}$) und besitzt ein Volumen von $V = d \cdot (10{,}8\ Å)^2$. Damit folgt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot d \cdot (10{,}8\ Å)^2} \Leftrightarrow d = \frac{2 \cdot M}{N_A \cdot \rho \cdot (10{,}8\ Å)^2} = \frac{2 \cdot 227{,}66\,\frac{g}{mol}}{N_A \cdot 1{,}157\,\frac{g}{cm^3} \cdot (10{,}8 \cdot 10^{-8} cm)^2}$$
$$= 5{,}60 \cdot 10^{-8} cm = 5{,}60\ Å$$

Wird der Sensor nun einem ethanolhaltigem Gasstrom ausgesetzt, so lagert sich Ethanol in die SURMOF-Schicht ein und gelangt schließlich zur Aluminiumoxid-Schicht, an der es an Al^{III}-Ionen koordiniert. Die Abbildung zeigt die glatte Oberfläche von Aluminiumoxid in der Draufsicht (links, mit eingezeichneter Elementarmasche) und Seitenansicht (rechts).

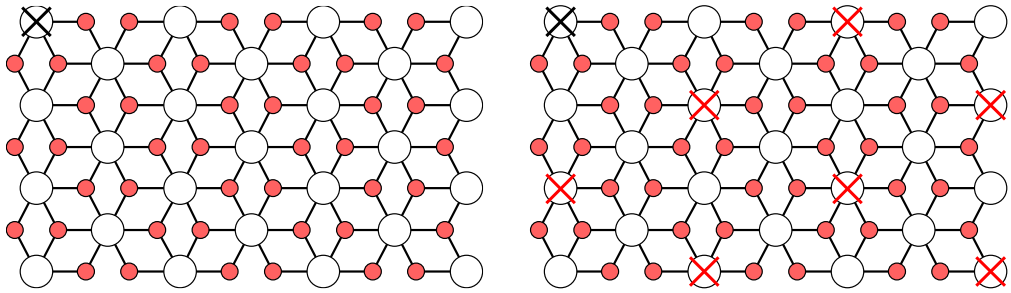


g) ***Gib an****, in welcher Koordinationsgeometrie bzw. Ligandenfeld sich die* Al^{III}*-Ionen in Aluminiumoxid befinden.*

Oktaedrisches Ligandenfeld

Gemäß dem Modell der Langmuir-Isotherme bilden die adsorbierten Ethanol-Moleküle eine einzelne Schicht, in der jedes Ethanol-Moleküle an genau ein Al^{III}-Ion koordiniert. Dabei werden bis zu einem Viertel der sich an der Oberfläche befindlichen Al^{III}-Ionen mit Ethanol besetzt.

h) ***Zeichne*** *in die Abbildung auf dem Antwortbogen die Besetzung der Aluminiumoxid-Oberfläche bei maximaler Bedeckung mit Ethanol* ***ein****, indem du alle Al-Atome, an die Ethanol koordiniert,* ***markierst****. Gehe davon aus, dass alle Adsorptionsstellen gleichwertig sind und die Ethanol-Moleküle den größten möglichen Abstand voneinander einnehmen.*



i) *Berechne das Volumen V_∞ von gasförmigem Ethanol (*298 K, 1013 hPa*), das im betrachteten Modell höchstens an eine Aluminiumoxid-Oberfläche mit Flächeninhalt* 1,0 cm^2 *adsorbieren kann.*

Innerhalb einer Elementarmasche liegen drei Al^{III}-Ionen, von denen bei maximaler Bedeckung ein Viertel bedeckt sind. Die Anzahl der Adsorptionsstellen auf einer Aluminiumoxid-Oberfläche von 1,0 cm^2 ist demzufolge:

$$N_{ad} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1{,}0\ \text{cm}^2}{(480\ \text{pm})^2 \cdot \sin(60°)} = 3{,}759 \cdot 10^{14}$$

Damit folgt für V_∞:

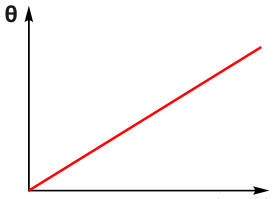
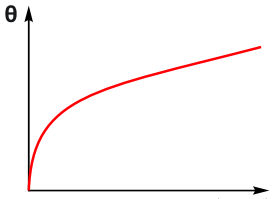
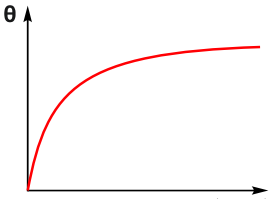
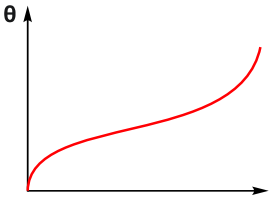
$$V_\infty = \frac{nRT}{p} = \frac{N_{ad} \cdot R \cdot T}{N_A \cdot p} = \frac{3{,}759 \cdot 10^{14} \cdot R \cdot 298\ \text{K}}{N_A \cdot 101300\ \text{Pa}} = 1{,}53 \cdot 10^{-11}\ \text{m}^3$$

Nach der Langmuir-Isotherme hängt der relative Bedeckungsgrad θ der Adsorptionsstellen einer Oberfläche folgendermaßen mit dem Partialdruck p des Adsorbates zusammen:

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} = \frac{\alpha \cdot p}{1 + \alpha \cdot p}$$

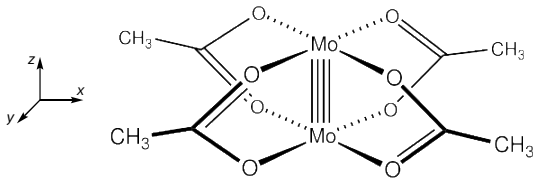
Dabei ist V das adsorbierte Volumen, V_∞ das adsorbierte Volumen bei maximalem Bedeckungsgrad und α eine Konstante.

*j) Welcher Graph zeigt qualitativ korrekt den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck von Ethanol und dem relativen Bedeckungsgrad gemäß der Langmuir-Isotherme? **Kreuze** die richtige Antwort **an**.*

☐	☐	X	☐
			

Teil III: Chinese-Lantern-Komplexe

Die Art und Weise, in der die Cu^{II}-Ionen im SURMOF aus dem vorhergehenden Aufgabenteil koordiniert werden, wird aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Lampions auch als ‚Chinese lantern structure' bezeichnet. Solch eine Struktur tritt auch in der Komplexverbindung Molybdän(II)-acetat auf. Die Verbindung wurde bereits in den 1960ern durch Umsetzung von Molybdänhexacarbonyl mit einem Überschuss von Eisessig hergestellt und fälschlicherweise zunächst für einen tetraedisch aufgebauten Komplex gehalten.



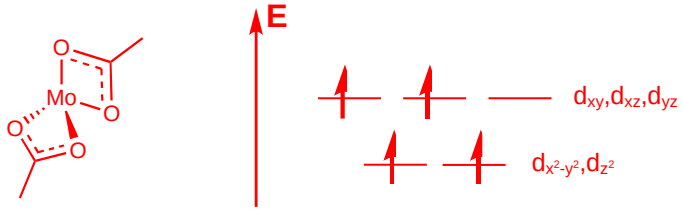
*k) **Formuliere** eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Darstellung von Molybdän(II)-acetat aus Molybdänhexacarbonyl und Eisessig.*

$$Mo(CO)_6 + 2\ CH_3COOH \rightarrow\ Mo(CH_3COO)_2 + 6\ CO + H_2$$

oder

$$2\ Mo(CO)_6 + 4\ CH_3COOH \rightarrow\ Mo_2(CH_3COO)_4 + 12\ CO + 2\ H_2$$

*l) **Zeichne** den räumlichen Bau der (falschen) tetraedrischen Struktur von Molybdän(II)-acetat. **Skizziere** und **beschrifte** die Aufspaltung der d-Orbitale in diesem Komplex und zeichne die Elektronenbesetzung ein.*



Tatsächlich liegt Molybdän(II)-acetat in einer ‚Chinese-Lantern'-Struktur vor, in der die beiden Mo-Atome durch eine Vierfachbindung verbunden sind. Diese Bindung entsteht durch das Überlappen der d-Orbitale und besteht aus einer σ-, zwei π- und einer δ-Bindung.

m) ***Kreuze*** *für jedes der folgend genannten d-Orbitale* ***an****, ob es an der Ausbildung einer σ-, π-, δ- oder keiner Bindung beteiligt ist.* ***Verwende*** *dabei das Koordinatensystem aus der Abbildung, in dem die Mo-Mo-Bindung parallel zur z-Achse verläuft.*

d-Orbital	σ-Bindung	π-Bindung	δ-Bindung	Keine Bindung
d_{xy}	☐	☐	X	☐
d_{xz}	☐	X	☐	☐
d_{yz}	☐	X	☐	☐
d_{z2}	X	☐	☐	☐
d_{x2-y2}	☐	☐	☐	X

Aufgabe 4-05 Lachgas – fürs Klima nicht zum Lachen 30 Punkte

Der Klimawandel ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Das am meisten diskutierte und sicher auch bekannteste Treibhausgas ist Kohlenstoffdioxid. Es wird in großen Mengen bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzt, weshalb diese zunehmend durch erneuerbare Energien ersetzt werden sollen.

Diese Aufgabe soll sich dem Treibhausgas Lachgas widmen. Bereits bei moderaten Temperaturen kann es als ideales Gas genähert werden. Betrachtet wird 1 mol N_2O, welches isotherm bei 298 K reversibel von 10 dm^3 auf 20 dm^3 expandiert wird. Dabei gilt für die Änderung der Entropie bzw. Arbeit:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$
$$w = -nRT \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

a) ***Berechne*** *die zwischen System und Umgebung ausgetauschte Wärme q und Arbeit w sowie die Änderung von Temperatur ΔT, innerer Energie ΔU, Enthalpie ΔH, Entropie ΔS und freier Enthalpie ΔG im System.* ***Gib*** *die Änderung der Gesamtentropie (System+Umgebung)* ΔS_{ges} ***an***.

$\Delta T = 0$ (da isotherm)
$\Delta U = 0$ (da isotherm)
$w = -nRT \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} = -1{,}72\ \text{kJ}$
$q = \Delta U - w = 1{,}72\ \text{kJ}$
$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + RT\mathrm{d}n = 0$ (da $U, n = \text{const.}$) $\Rightarrow \Delta H = 0$
(Herleitung ohne Differentiale auch korrekt)
$\Delta S = \frac{q}{T} = 5{,}76\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1{,}72\ \text{kJ}$
$\Delta S_{ges} = 0$

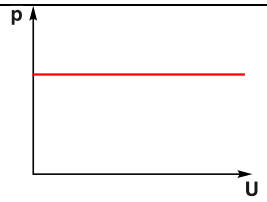
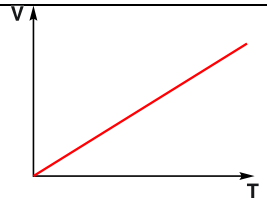
Für ideale Gase gibt es noch weitere, wichtige Zustandsänderungen.

b) ***Kreuze*** *alle richtigen Aussagen* ***an***.

i. *Für die isotherme Expansion gegen einen konstanten Druck gilt:*

X	Die Entropieänderung im System ist gleich der Entropieänderung bei reversibler Prozessführung.
□	Die Änderung der Gesamtentropie ist null.
X	Die Änderung der Gesamtentropie ist größer als null.
□	Die Änderung der Gesamtentropie ist kleiner als null.

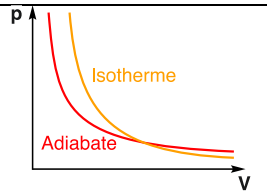
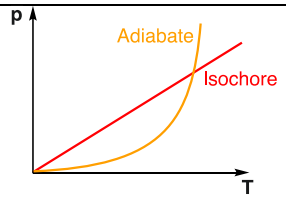
ii. Für die isobare Expansion gilt:

X	$\Delta U_m = \frac{3}{2} R\Delta T$ (mit U_m – molare innere Energie)
□	Die für dieselbe Temperaturänderung zugeführte Wärme ist kleiner als bei einem isochoren Prozess.
□	$w = +p\Delta V$
X	
X	

iii. Für die isochore Erwärmung gilt:

X	Die innere Energie steigt genau um die zugeführte Wärme q.
X	$\Delta H > \Delta U$
□	Bei jeder möglichen Prozessführung steigt die Gesamtentropie.
□	Die Umgebung verrichtet Volumenarbeit am System.

iv. Für die reversible, adiabatische Expansion gilt:

□	Die Entropie des Systems steigt.
X	Die Temperatur sinkt.
□	
X	

Lachgas wird auch zur Erzeugung heißer Flammen genutzt, dabei läuft folgende Reaktion ab:

$$5\ N_2O\ (g) + C_2H_2\ (g) \rightarrow 5\ N_2\ (g) + 2\ CO_2\ (g) + H_2O\ (g) \qquad (1)$$

Es sind folgende thermodynamische Daten für 298 K gegeben. Es soll angenommen werden, dass die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig sind.

	N_2O (g)	C_2H_2 (g)	N_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)
$\triangle_f H^0$ in kJ/mol	81,50	226,7	0	−393,5	−241,8
C_p in J/(mol·K)	37,80	42,73	29,13	37,11	33,58
S^0 in J/(mol·K)	220,1	200,8	191,5	213,7	188,7

*c) **Kreuze an**. C_2H_2 ist…*

Acetylen	Kohlenstoffhydrid	Dihydrogencarbonid	Ethin
X	□	□	X

d) ***Berechne*** *die maximal mögliche Flammentemperatur in K, wenn die Brenngase keine Wärme an die Umgebung übertragen und die Edukte der Flamme mit T_0 = 298 K zugeführt werden.*

$$\triangle_R H^0 = 5\,\triangle_f H^0(\mathrm{N_2}) + 2\,\triangle_f H^0(\mathrm{CO_2}) + \triangle_f H^0(\mathrm{H_2O, g}) - 5\,\triangle_f H^0(\mathrm{N_2O}) - \triangle_f H^0(\mathrm{C_2H_2})$$

$$\triangle_R H^0 = 2 \cdot \left(-393{,}5\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right) + \left(-241{,}8\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right) - 5 \cdot 81{,}50\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} - 226{,}7\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

$$\underline{\triangle_R H^0 = -1663\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}$$

$$\triangle T = -\frac{\triangle_R H^0}{C_p(\mathrm{H_2O, g}) + 2 \cdot C_p(\mathrm{CO_2}) + 5 \cdot C_p(\mathrm{N_2})}$$

$$\triangle T = -\frac{-1663\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}{33{,}58\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} + 2 \cdot 37{,}11\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} + 5 \cdot 29{,}13\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}}$$

$$\underline{\triangle T = 6561\ \mathrm{K}}$$

$$T_F = \triangle T + T_0 = 6561\ \mathrm{K} + 298\ \mathrm{K}$$

$$\underline{\underline{T_F = 6859\ \mathrm{K}}}$$

Die real erreichbare Flammentemperatur beträgt T_1 = 3500 K. Es gilt für die Temperaturabhängigkeit von Enthalpie und Entropie:

$$\triangle_f H = \triangle_f H^0 + C_p \cdot \triangle T$$

$$S = S^0 + C_p \cdot \ln\frac{T}{T_0}$$

e) ***Berechne*** *$\Delta_R G$ von (1) bei 3500 K.*

$$\Delta C_p = C_p(\mathrm{H_2O, g}) + 2 \cdot C_p(\mathrm{CO_2}) + 5 \cdot C_p(\mathrm{N_2}) - 5 \cdot C_p(\mathrm{N_2O}) - C_p(\mathrm{C_2H_2})$$

$$\underline{\Delta C_p = 21{,}72\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}}$$

$$\Delta_R S^0 = S^0(\mathrm{H_2O, g}) + 2 \cdot S^0(\mathrm{CO_2}) + 5 \cdot S^0(\mathrm{N_2}) - 5 \cdot S^0(\mathrm{N_2O}) - S^0(\mathrm{C_2H_2})$$

$$\underline{\Delta_R S^0 = 272{,}3\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}}$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T_1 \cdot \Delta_R S$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H^0 + \Delta C_p \cdot (T_1 - T_0) - T_1 \cdot \left(\Delta_R S^0 + \Delta C_p \cdot \ln\frac{T_1}{T_0}\right)$$

$$\Delta_R G = -1663\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} + 0{,}02172\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \cdot (3500 - 298) - 3500 \cdot \left(0{,}2723\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} + 0{,}02172\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \cdot \ln\frac{3500}{298}\right)$$

$$\underline{\underline{\Delta_R G = -2734\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}}$$

f) ***Kreuze*** *alle richtigen Aussagen* ***an***.

□	N_2O ist bei 298 K thermodynamisch stabil.
x	N_2O ist bei 298 K thermodynamisch nicht stabil.
□	Eine spontane Reaktion läuft stets ab.
□	Die Aktivierungsenergie einer Reaktion ergibt sich aus der freien Reaktionsenthalpie.
x	Thermodynamisch nicht stabile Verbindungen können existieren, wenn sie durch eine zu hohe Aktivierungsenergie bei moderaten Temperaturen nicht zerfallen.

Bei 900 K zerfällt reines Lachgas in die Elemente, wobei gilt:

$$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2 \qquad \Delta_R G\ (900\ K) = -300{,}7\ kJ/mol$$

Nun soll ein N_2O-Luft-Gemisch betrachtet werden, wobei die Luft als ein Gemisch aus 80 Volumenprozent N_2 und 20 Volumenprozent O_2 angenommen wird.

g) Der Partialdruck von N_2O in einem Gefäß sei 1 Pa. ***Berechne*** *den Luftdruck in dem Gefäß bei 900 K, der mindestens notwendig ist, um den Zerfall von Lachgas zu verhindern.*

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_R G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{300700}{8{,}314 \cdot 900}\right)$$

$$\underline{K = 2{,}837 \cdot 10^{17}}$$

$$K = \frac{p^2(N_2) \cdot p(O_2)}{p^2(N_2O) \cdot p^\circ}$$

$$K = \frac{0{,}8^2 \cdot 0{,}2 \cdot p_L^3}{p^2(N_2O) \cdot p^\circ}$$

$$p_L = \sqrt[3]{\frac{K \cdot p^2(N_2O) \cdot p^\circ}{0{,}8^2 \cdot 0{,}2}} = \sqrt[3]{\frac{2{,}837 \cdot 10^{17} \cdot 1\ Pa \cdot 10^5\ Pa}{0{,}8^2 \cdot 0{,}2}} = 6{,}052 \cdot 10^7\ Pa = \underline{\underline{605\ bar}}$$

Neben Lachgas gibt es weitere Stickoxide. Es sind folgende Reaktionen gegeben:

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad \Delta_{R2}H^0 = -113{,}2\ kJ/mol$$
$$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2 \qquad \Delta_{R3}H^0 = 113{,}2\ kJ/mol$$
$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2 \qquad \Delta_{R4}H^0 = -141{,}0\ kJ/mol$$
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \Delta_{R5}H^0 = -199{,}6\ kJ/mol$$

Gesucht wird die Reaktionsenthalpie folgender Reaktion:

$$N_2O_4 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad \Delta_{R6}H^0$$

h) ***Berechne*** $\Delta_{R6}H^0$ *aus obigen Daten.*

Kombination der Reaktionsgleichungen: (4) – (5) + 0,5·(3) + 0,5·(2) = (6)
$\Delta_{R6}H^0$ = 58,6 kJ/mol

Bei Reaktion (6) handelt es sich um ein Gleichgewicht. Es soll in folgender Form betrachtet werden:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2 \qquad \Delta_{R6}G^0$$

Um das Gleichgewicht zu untersuchen, wird 1 mol N_2O_4 in ein expandierfähiges Gefäß mit dem konstanten Druck $p = 10^4$ Pa und der Temperatur $T = 298$ K gegeben und die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Die Dichte des erhaltenen Gasgemischs ist $\rho = 0{,}2556$ kg/m³.

i) ***Berechne*** *$\Delta_{R6}G^0$ aus der gegebenen Dichte.*

Wegen Massenkonstanz:

$$V = \frac{n_0(N_2O_4) \cdot M(N_2O_4)}{\rho}$$

$$V = \frac{1\text{mol} \cdot 92{,}011\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}}{255{,}6\,\frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = \underline{0{,}360\ \text{m}^3}$$

$$n_{ges} = \frac{pV}{RT} = \frac{10^4\ \text{Pa} \cdot 0{,}360\ \text{m}^3}{8{,}314\,\frac{\text{J}}{\text{mol·K}} \cdot 298\ \text{K}} = \underline{1{,}453\ \text{mol}}$$

Aus der Stöchiometrie folgt nun:

$$n_{ges} = n(NO_2) + n(N_2O_4) \text{ und } n(N_2O_4) = n_0 - 0{,}5 \cdot n(NO_2)$$

$$n(NO_2) = 2\left(n_{ges} - n_0\right) = \underline{0{,}906\ \text{mol}}$$

$$n(N_2O_4) = n_0 - 0{,}5 \cdot n(NO_2) = \underline{0{,}547\ \text{mol}}$$

$$p(NO_2) = \frac{n(NO_2)}{n(NO_2) + n(N_2O_4)}p$$

$$p(NO_2) = \underline{0{,}06235\ \text{bar}}$$

$$p(N_2O_4) = p - p(NO_2) = \underline{0{,}03765\ \text{bar}}$$

Folglich gilt:

$$K = \frac{p^2(NO_2)}{p(N_2O_4) \cdot p^\circ} = \frac{(0{,}06235\ \text{bar})^2}{0{,}03765\ \text{bar} \cdot 1\ \text{bar}}$$

$$\underline{K = 0{,}1033}$$

$$\Delta_{R6}G^0 = -RT \cdot \ln K = -8{,}314\,\frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 298 \cdot \ln 0{,}1033$$

$$\underline{\underline{\Delta_{R6}G^0 = 5{,}62\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

Nun wird die Reaktion bei $T_3 = 370$ K betrachtet. Es ist bekannt, dass bei $T_2 = 200$ K die Gleichgewichtskonstante $K_2 = 1{,}077 \cdot 10^{-6}$ ist. Als temperaturunabhängige Reaktionsenthalpie soll $\Delta_{R6}H^0 = 58{,}0$ kJ/mol verwendet werden (nicht das Ergebnis aus h)).

j) ***Berechne*** *die Gleichgewichtskonstante K_3 bei der Temperatur T_3.*

$$\ln\frac{K_3}{K_2} = -\frac{\Delta_{R6}H^0}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$K_3 = K_2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{R6}H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3}\right)\right)$$

$$\underline{\underline{K_3 = 9{,}83}}$$

k) ***Berechne*** *den Dissoziationsgrad von N_2O_4 bei 370 K und einem konstanten Druck von 10^4 Pa.*
Hinweis: Falls du j) nicht gelöst hast, verwende $K_3 = 10$.

$$K_3 = \frac{p^2(\mathrm{NO_2})}{p(\mathrm{N_2O_4}) \cdot p^0} = \frac{p^2(\mathrm{NO_2})}{(p - p(\mathrm{NO_2})) \cdot p^0} = \frac{x^2}{(0{,}1 - x) \cdot p^0}$$
$$0 = x^2 + K_3 p^0 x - 0{,}1 K_3 p^0$$
$$p(\mathrm{NO_2}) = x = 0{,}0990 \text{ bar}$$
$$p(\mathrm{N_2O_4}) = p - p(\mathrm{NO_2}) = 0{,}0010 \text{ bar}$$

Die angegebenen Stellen sind für K_3 aus k) und das Ersatzergebnis gleich. Die negative Lösung entfällt jeweils.

Bei dem Volumen des Systems im GG wäre der Druck, wenn nur das ursprünglich vorhandene N_2O_4 vorläge:

$$p_1 = p(\mathrm{N_2O_4}) + 0{,}5 \cdot p(\mathrm{NO_2})$$
$$p_1 = 0{,}0505 \text{ bar}$$

Der Dissoziationsgrad sei ZG.

$$ZG = \frac{n_0(\mathrm{N_2O_4}) - n(\mathrm{N_2O_4})}{n_0(\mathrm{N_2O_4})} = 1 - \frac{n(\mathrm{N_2O_4})}{n_0(\mathrm{N_2O_4})} = 1 - \frac{p(\mathrm{N_2O_4})}{p_1} = 1 - \frac{0{,}0010 \text{ bar}}{0{,}0505 \text{ bar}}$$
$$\underline{\underline{ZG = 98{,}0\ \%}}$$

Aufgabe 4-06 Isomerisierung von Cyclopropan 36 Punkte

Cyclopropan (Summenformel C_3H_6) ist das kleinste cyclische Alkan. Es ist eine farblose und bei Standardbedingungen gasförmige Verbindung. Im 20. Jahrhundert wurde seine narkotisierende Wirkung bekannt und noch bis 1970 wurde es als Narkosemittel in Kombination mit Sauerstoff eingesetzt. Das Gas ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung: so ist die Bindungssituation des Dreirings bis heute nicht abschließend geklärt. Schon früh wurde bei höheren Temperaturen die Isomerisierung von Cyclopropan zu **P** beobachtet. Für die Kinetik der Reaktion würde eigentlich eine ganz normale Reaktion 1. Ordnung erwartet. Experimentell wird jedoch eine Druckabhängigkeit der „Reaktionskonstanten" gemessen. Es dauerte einige Jahre, bis für dieses Verhalten von Frederick Lindemann ein plausibler Reaktionsmechanismus vorgeschlagen wurde, der später durch Cyril Hinshelwood verfeinert wurde. Der Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus ist heute einer der Standardmechanismen für unimolekulare Reaktionen in der Gasphase. In dieser Aufgabe wird der Mechanismus am Beispiel der Isomerisierung von Cyclopropan vorgestellt.

Ein vereinfachtes mechanistisches Modell nimmt an, dass ein Cyclopropanmolekül **C** zunächst durch Stoß mit einem anderen Teilchen ***M*** (z. B. ein anderes Cyclopropanmolekül oder ein Molekül eines Intertgases) aktiviert wird. Das angeregte Cyclopropan **C*** kann nun zum Produkt **P** reagieren oder durch einen erneuten Stoß wieder zurück zu C deaktiviert werden. Der genaue Mechanismus ist (einschließlich Ratenkonstanten) in Abbildung 1 gezeigt.

$$\mathbf{C} + \mathbf{M} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \mathbf{C^*} + \mathbf{M}$$

$$\mathbf{C^*} \xrightarrow{k_r} \mathbf{P}$$

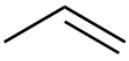
Abbildung 4: Mechanismus für die Isomerisierung von Cyclopropan.

Unter Anwendung geeigneten Näherungen wird das in Gleichung (1) gegebene Geschwindigkeitsgesetz für die Produktbildung **P** erhalten.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathbf{P}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_a k_r}{k_r + k_d[\boldsymbol{M}]}[\boldsymbol{M}][\mathbf{C}] = k_{uni}[\mathbf{C}] \qquad (1)$$

Trotz der nicht-trivialen Form der Produktbildungsrate, lassen sich in Grenzfällen jedoch vereinfachte Geschwindigkeitsgesetze angeben. Dafür ist in (1) ein Großteil zur Geschwindigkeitskonstante k_{uni} zusammengefasst, die dann von der Stoßgaskonzentration ***M*** abhängig ist.

a) ***Zeichne*** *die Strukturformel (als Skelettformel) des gasförmigen Isomerisierungsproduktes* ***P*** *von Cyclopropan und* ***gib*** *den Namen nach IUPAC* ***an***.

Propen, 

b) ***Stelle*** *für* ***C***, ***C**** *und* ***P*** *die Geschwindigkeitsgesetze* ***auf*** *und* ***leite*** *unter Zuhilfenahme des Quasistationaritätsprinzips („steady state") den Ausdruck für die Bildung des Produktes* ***P her***. ***Begründe*** *auch kurz, für welche Spezies die Quasistationarität angenommen wird.*

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_a[C][M] + k_d[C^*][M]$$

$$\frac{d[C^*]}{dt} = -k_d[C^*][M] - k_r[C^*] + k_a[C][M]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[C^*]$$

Quasistationarität wird in der Regel auf kurzlebige Intermediate, hier C* angewendet, d. h.

$\frac{d[C^*]}{dt} \approx 0 \rightarrow [C^*] = \frac{k_a[C][M]}{k_d[M] + k_r}$

Einsetzen in das Geschwindigkeitsgesetz für die Produktbildung liefert:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[C^*] = \frac{k_a k_r[C][M]}{k_d[M] + k_r}$$

c) ***Gib an****, wie groß die Reaktionsordnung in Bezug auf* ***C*** *ist.*

1. Ordnung

d) ***Gib*** *das vereinfachte Geschwindigkeitsgesetz im Falle i) sehr niedriger Drücke und ii) sehr hoher Drücke des Stoßgases* ***M*** *und jeweils die Gesamtreaktionsordnung in diesem Fall* ***an***. ***Identifiziere*** *jeweils den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion und* ***begründe*** *kurz.*

i) niedrige Drücke: $\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[C][M]$, Reaktionsordnung: 2; Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Aktivierung von Cyclopropan (kleine Stoßgaskonzentration führt dazu, dass sehr selten ein Stoß mit dem Stoßgas zustand kommt und ein Molekül anregt. Ein angeregtes Molekül lebt dann jedoch lange genug, um erfolgreich zum Produkt zu reagieren. Die Reaktion wird damit durch die Aktivierung von Cyclopropan limitiert.)

ii) hohe Drücke: $\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_a k_r}{k_d}[C]$, Reaktionsordnung: 1; Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Reaktion von C* zu P (Eine hohe Stoßgaskonzentration führt zu einem schnellem Vorgleichgewicht zwischen C und angeregtem C*, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der eigentlichen Isomerisierungsreaktion bestimmt wird)

e) ***Nenne*** *eine mögliche Erklärung dafür, warum Cyclopropan heute nicht mehr als Narkosegas benutzt wird und* ***begründe*** *kurz.*

- Cyclopropan-Sauerstoff-Dämpfe stellen ein explosives Gemisch dar, was mit ernsthaften Sicherheitsrisiken bei der Narkose einhergeht
- Cyclopropan ist toxisch für bestimmte innere Organe (Leber, Herz)
- Narkosen mit Gasen sind nicht immer gut und einfach zu dosieren

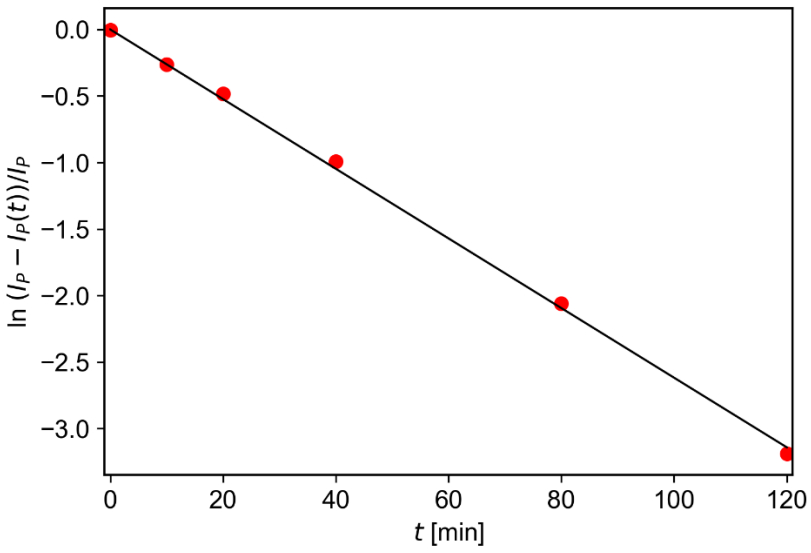
Zur Bestimmung der Reaktionskonstanten k_{uni} wurde die Reaktion gaschromatografisch untersucht. In einen evakuierten Reaktor werden dazu eine gewisse Menge Cyclopropan und Argon als Stoßgaß gegeben mit einem Mischungsverhältnis 1:99 gegeben. Nach gewissen Zeiten t werden geringe Menge aus dem Reaktor entnommen und das Gasgemisch über ein Trennungsmedium in einzelne Bestandteile aufgetrennt. Diese könnten dann mit einem Detektor quantitativ analysiert werden. Der Detektor gibt für jedes Gas ein Signal aus, dessen Fläche proportional zur Menge des Gases ist.

Bei einer Temperatur T = 764 K und einem gemessenen Druck von 860 mbar im Reaktor wurden folgenden Intensitäten für das Produkt in Abhängigkeit der Zeit detektiert:

t [min]	0	10	20	40	80	120	∞
I(**P**) [a. u.]	0,37	23,24	38,21	62,98	87,26	95,88	100,0

f) ***Bestimme*** *aus den gegebenen Daten durch eine geeignete Auftragung k_{uni} in s^{-1} bei den gegebenen Bedingungen.*

Für k_{uni} lässt sich ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung annehmen. Für I(P) folgt der Zusammenhang: $I_P(t) = I_P(\infty)(1 - e^{-k_{uni}\,t})$. Linearisieren liefert $-k_{uni}\,t = \ln\frac{I_P(\infty)-I_P(t)}{I_P(\infty)}$, sodass eine Auftragung von $\ln\frac{I_P(\infty)-I_P(t)}{I_P(\infty)}$ gegen t die gesuchte $-k_{uni}$ als Anstieg liefert.



Die Auftragung liefert: $k_{uni} = 4{,}42 \cdot 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$.

Die Messungen wurden bei verschiedenen Gasdrücken und Mischungsverhältnissen bei der gleichen Temperatur T = 764 K wiederholt und jeweils die Reaktionskonstante k_{uni} bestimmt. Durch eine geeignete Auswertung der Daten können daraus die oben eingeführten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Bei der gegebenen Temperatur wurden für die Geschwindigkeitskonstanten die Werte $k_a = 3{,}03 \cdot 10^{-6}$ L mol^{-1} s^{-1}, $k_d = 3{,}54 \cdot 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1} und $k_r = 4{,}20 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} bestimmt.

g) ***Berechne**, wie wahrscheinlich es bei i) einem Stoßgasdruck von 860 mbar, ii) bei einem Stoßgasdruck von 20 mbar ist, dass ein angeregtes Cyclopropanmolekül zum Produkt reagiert, bevor es durch einen Stoß deaktiviert wird. Bei welchem Druck ist eine erfolgreiche Reaktion zum Produkt wahrscheinlicher? **Begründe** deine Vorgehensweise kurz.*

In einer bestimmten Zeiteinheit Δt werden $v(C^* \rightarrow P)\Delta t$ mol des Produktes gebildet und $v(C^* \rightarrow C)\Delta t$ mol deaktiviert (mit v der Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktion). Die Wahrscheinlichkeit w, dass das Cyclopropanmolekül zum Produkt reagiert, ist folglich gegeben durch den Anteil der reagieren Moleküle, die erfolgreich zum Produkt reagieren. Das lässt sich ausdrücken als

$$w = \frac{v(C^* \rightarrow P)\Delta t}{(v(C^* \rightarrow P) + v(C^* \rightarrow C))\Delta t} = \frac{k_r[C^*]}{k_r[C^*] + k_d[C^*][M]} = \frac{k_r}{k_r + k_d[M]} = \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_r}[M]}$$

In der Aufgabenstellung sind die Drücke von M gegeben, die Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch in Einheiten von Konzentrationen angegeben. Mit dem idealen Gasgesetz lassen sich jedoch die Drücke in Konzentrationen umrechnen.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{R\,T}$$

Umrechnung der beiden Drücke (1 mbar = 100 Pa) liefert:

$$c(860\ \text{mbar}) = \frac{86000\ \text{Pa}}{8{,}314\ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 764\ \text{K}} = 13{,}5\ \text{mol/m}^3 = 0{,}0135\ \text{mol/L}$$

$$c(20\ \text{mbar}) = \frac{2000\ \text{Pa}}{8{,}314\ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 764\ \text{K}} = 0{,}315\ \text{mol/m}^3 = 0{,}000315\ \text{mol/L}$$

Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten: $\frac{k_d}{k_r} = \frac{3{,}54 \cdot 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{4{,}20 \cdot 10^{-4}\ \text{s}^{-1}} = 84{,}3\ \text{L/mol}$

Einsetzen liefert für die beiden Drücke:

i) bei 860 mbar: $w = \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_r}[M]} = \frac{1}{1 + 84{,}3\ \text{L/mol} \cdot 0{,}0135\ \text{mol/L}} = 47\ \%$

ii) bei 20 mbar: $w = \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_r}[M]} = \frac{1}{1 + 84{,}3\ \text{L/mol} \cdot 0{,}000315\ \text{mol/L}} = 97\ \%$

Bei 20 mbar ist es somit deutlich wahrscheinlicher, dass ein aktiviertes Molekül auch erfolgreich reagiert. Das ist im Einklang mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei hohen bzw. niedrigen Drücken, wie in Aufgabenteil d) beschrieben wurde.

Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von T = 784 K und 860 mbar wiederholt und k_{uni} = 0,00130 s^{-1} bestimmt.

h) ***Bestimme*** *die empirische Aktivierungsenergie E_A der Reaktion im relevanten Temperaturbereich.* ***Gib*** *an, wie groß die Geschwindigkeitskonstante k_{uni} maximal werden kann. (Solltest du Aufgabenteil f) nicht gelöst haben, nimm $k_{uni}(T = 764\ K) = 0{,}00084\ s^{-1}$ an.)*

Arrhenius-Gleichung: $k = Ae^{-E_A/(R\,T)}$

Bei zwei verschiedenen Temperaturen: $k_1 = Ae^{-E_A/(R\,T_1)}$ und $k_2 = Ae^{-E_A/(R\,T_2)}$

Division der beiden Gleichungen (eliminiert A) und Umstellen nach E_A liefert:

$$E_A = R \ln \frac{k_1}{k_2} \Big/ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

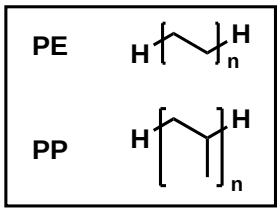
Einsetzen der Werte ($k_1 = 4{,}42 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$, T_1 = 764 K und $k_2 = 1{,}30 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, T_2 = 784 K) liefert: E_A = 269 kJ/mol (mit $k_{uni}(T = 764\ K) = 0{,}00084\ s^{-1}$ ergibt sich: $E_A = 109$ kJ/mol).

Der Exponentialterm in der Arrheniusgleichung ist kleiner eins und nähert sich dem Wert von eins bei sehr hohen Temperaturen asymptotisch an (math. Begründung nicht notwendig). Die maximale Geschwindigkeitskonstante ist somit durch A gegeben.

A kann entweder durch Eliminierung von E_A aus der Arrhenius-Gleichung erhalten werden: $A = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{T_1}{T_1 - T_2}} k_2$ oder durch Umstellen der Arrhenius-Gleichung nach A ($A = k_1 e^{E_A/(R\,T_1)}$). Einsetzen der Werte liefert jedesmal: $A = 1{,}1 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$ (mit dem alternativen Wert für $k_{uni}(T = 764\ K)$ ergibt sich $A = 2{,}4 \cdot 10^{4}\ s^{-1}$)

Aufgabe 4-07 Plastic Fantastic? 40 Punkte

In Alltag und Technik spielen synthetische Polymere aufgrund ihrer kontrollierbaren Eigenschaften sowie ihrer hohen Stabilität und Robustheit unter einer Vielzahl von Umgebungsbedingungen eine wichtige Rolle. Dies gilt besonders für Polymere wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), welche jährlich in über 100 Mio. Tonnen produziert werden.



Diese hohe Stabilität wird jedoch schnell zu einem Problem: Da kaum effiziente Abbauwege existieren, werden diese Polymere zum großen Teil nach ihrer Verwendung verbrannt – oder enden in den Ökosystemen der Natur, wo sie Jahre und Jahrzehnte überdauern können und so ein großes Problem darstellen. Ein in den letzten Jahrzehnten immer wieder diskutierter Ansatz ist der biokatalytische Abbau der Polymere, entweder unter Verwendung von Mikroorganismen oder ihrer Enzyme.

a) ***Berechne*** *die Wärme, die bei der vollständigen Verbrennung von 1,0 kg LD-PE (z. B. aus Plastiktüten) frei wird. Nimm hierfür vereinfachend an, dass es sich bei LD-PE um ein PE mit n = 10 000 handelt.*

Summenformel für PE mit n = 10 000:

$$H_2(C_2H_4)_n \quad \Longrightarrow \quad C_{20\,000}\,H_{40\,002} \qquad 280540\,\frac{g}{mol}$$

Reaktionsgleichung:

$$C_{20\,000}\,H_{40\,002} + 30000{,}5\,O_2 \longrightarrow 20\,000\,CO_2 + 20001\,H_2O$$

Berechnung der Reaktionsenthalpie aus Bindungsenthalpien:

$$\Delta_R H = 40\,002 \cdot \Delta H_{C\text{–}H} + 19\,999 \cdot \Delta H_{C\text{–}C} + 30\,000{,}5 \cdot \Delta H_{O=O}$$

$$-40\,000\,\Delta H_{C=O} - 40\,002 \cdot \Delta H_{O\text{–}H}$$

$$= 40\,002 \cdot 413\,\frac{kJ}{mol} + 19\,999 \cdot 348\,\frac{kJ}{mol} + 30\,000{,}5 \cdot 498\,\frac{kJ}{mol}$$

$$-40\,000 \cdot 745\,\frac{kJ}{mol} - 40\,002 \cdot 463\,\frac{kJ}{mol}$$

$$= -9\,900\,199\,\frac{kJ}{mol}$$

Berechnung der Stoffmenge:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000\ g}{280540\,\frac{g}{mol}} = 3{,}5645 \cdot 10^{-3}\ mol$$

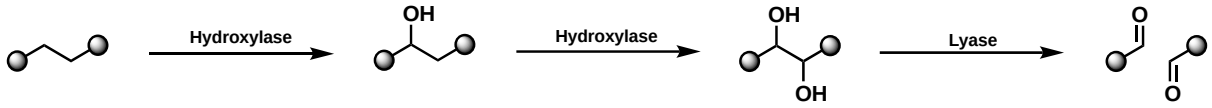
Berechnung der Wärme:

$$Q = n \cdot |\Delta_R H| = 3{,}5645 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot 9\,900\,199\,\frac{kJ}{mol} = 35289\ kJ$$

b) ***Kreuze*** *die korrekte(n) Aussage(n) über die Polymere Polyethylen und Polypropylen* ***an****.*

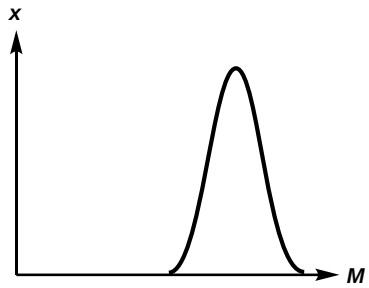
□	Es existieren 1 000 000 Stereoisomere eines Moleküls Polypropylen mit n = 1000.
X	PP hat einen höheren Schmelzpunkt als Polyethylen.
□	PP kann durch radikalische Polymerisation von Propin hergestellt werden.
X	PE und PP sind elektrische Isolatoren.
□	PP ist stabiler gegenüber Oxidationsmitteln als PE.

Ein enzymatischer Abbaumechanismus für langkettige Polymere, der ursprünglich aus dem Fettsäure- und Cholesterinstoffwechsel stammt, ist in der folgenden Abbildung dargestellt: Hier wird unter Nutzung eines Hydroxylase-Enzyms eine C(sp^3)–H-Bindung in den entsprechenden Alkohol überführt. Die Hydroxylgruppe vereinfacht dann die enzymatische Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe am benachbarten Kohlenstoffatom. Das erhaltene Diol wird schließlich unter Verwendung einer Lyase gespalten.



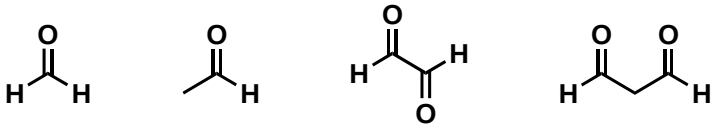
Idealerweise könnte ein Polymer mit dieser Reaktion vollständig zersetzt werden – in der Realität werden jedoch häufig komplexe Mischungen an Produkten eines teilweisen Abbaus beobachtet.

Im Folgenden soll das Polyethylen **1** betrachtet werden, das eine Molmassenverteilung im Bereich von 210 000 bis 350 000 g/mol aufweist. ***x*** bezeichnet den Stoffmengenanteil des jeweiligen Polymers mit Molmasse ***M*** an der Gesamtzahl an Polymerketten.



c) ***Gib*** *die Strukturen aller Endprodukte des (hypothetischen) vollständigen Abbaus von Polymer* ***1*** *nach o.g. Mechanismus* ***an****.*

Hinweis: Nimm für die Aufgabenteile c) und d) an, dass die gezeigte Sequenz nur vollständig durchlaufen werden kann (also nicht nach einem Schritt abgebrochen werden kann).



d) ***Bestimme****, wie viele verschiedene Moleküle beim unvollständigen oxidativen Abbau des Polymers* ***1*** *maximal gebildet werden können.*

Längste Polymerkette in der Molmassenverteilung (alle anderen Polymerketten können keine zusätzlichen Abbauprodukte bilden):

$$M_{\max} : \mathrm{M_{CH_2}} = 350\,000\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} : 14{,}03\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \approx 24947$$

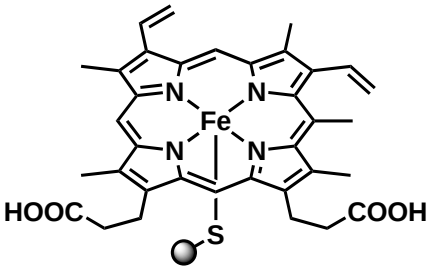
Kette enthält 24946 potentiell spaltbare C–C-Bindungen:

⇒ 24946 Mono-Aldehyde

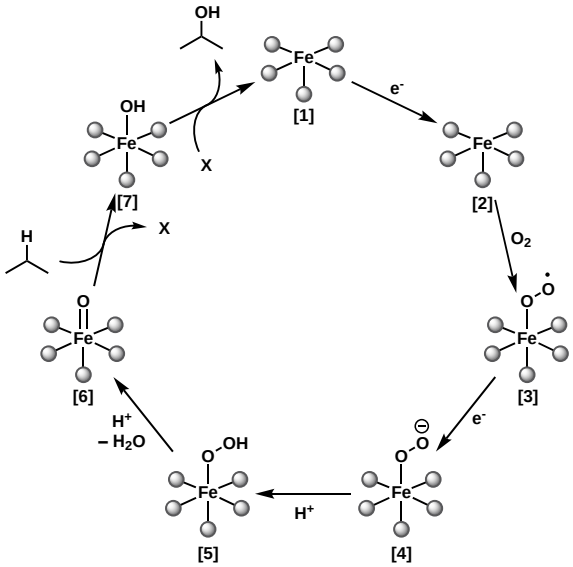
Erneute Spaltung liefert bis zu 24945 Di-Aldehyde:

⇒ insgesamt 24946 + 24945 = 49891 mögliche Abbauprodukte

Die Hydroxylierung wird dabei durch ein Enzym katalysiert, das zur Familie der Cytochrom-P450-Oxidasen gehört. Im aktiven Zentrum des Enzyms befindet sich dabei Komplex **[1]**, in dem ein zentrales Eisenatom durch einen Porphyrinliganden sowie ein Schwefelatom der Aminosäure Cystein gebunden ist. Der Wirkmechanismus des Enzyms ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



[1]



e) ***Bestimme*** *die jeweilige Oxidationsstufe des Eisens, sowie die Netto-Ladungen des Komplexes in den Intermediaten* ***[1]*** *bis* ***[7].***

Hinweis: In Verbindung ***[1]*** *sind keinerlei Formalladungen eingezeichnet.*

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
Ox.-Stufe	**III**	**II**	**III**	**III**	**III**	**V**	**IV**
Ladung	**0**	**-1**	**-1**	**-2**	**-1**	**0**	**0**

f) ***Gib*** *die Struktur von Intermediat* ***X an****.*

g) ***Bestimme*** *die Anzahl der π-Elektronen im konjugierten System des Porphyrin-Liganden in Verbindung* ***[1]****.*

30 π-Elektronen

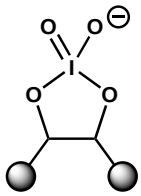
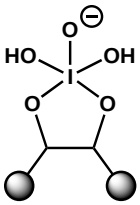
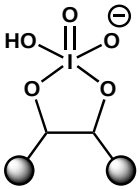
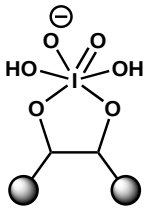
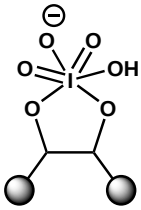
Die Spaltung des Diols im letzten Schritt der enzymkatalysierten Reaktion kann auch im Labor einfach realisiert werden. Hierzu wird das Diol mit Natriumperiodat ($NaIO_4$) umgesetzt, wobei neben den beiden Aldehyd-Molekülen auch die Produkte **Y** und **Z** erhalten werden.

h) ***Gib*** *die Summenformeln der Spezies* ***Y*** *und* ***Z*** *an.*

$NaIO_3$

H_2O

i) ***Kreuze*** *die korrekte Struktur des bei dieser Reaktion auftretenden Intermediats an.*

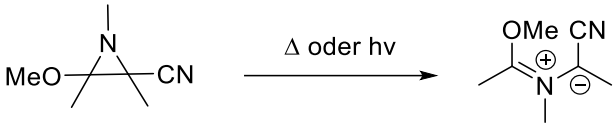
□	□	□	X	□
				

Quelle zu P450-Oxidasen etc.: F. P. Guengerich, F. K. Yoshimoto, Chem. Rev. 2018, 118, 6573

Aufgabe 4-08 „I sing Ylid für di“ 34 Punkte

Zwitterionen, bei denen ein anionisches Zentrum durch eine direkt benachbarte kationische Gruppe stabilisiert wird, nennt man Ylide.

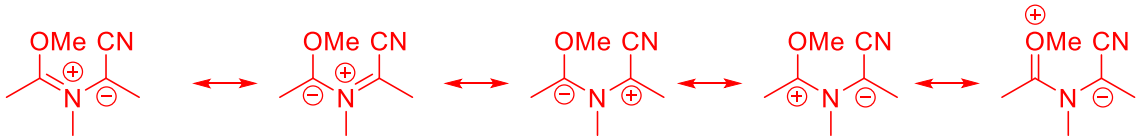
Eine Unterart der stickstoffhaltigen Ylide sind Azomethin-Ylide, die aus einem Iminiumion und einem Carbanion bestehen. Die Synthese von Azomethin-Yliden gelingt zum Beispiel durch Ringöffnung von Aziridinen:



A **B**

a) ***Gib*** *die Strukturformeln aller Stereoisomere von* ***A*** ***an*** *und* ***bestimme*** *die Konfiguration aller Stereozentren nach der CIP-Nomenklatur.*

b) ***Gib*** *vier weitere mesomere Grenzformeln von* ***B*** ***an****.*



0,5

P pro richtiger Grenzformel

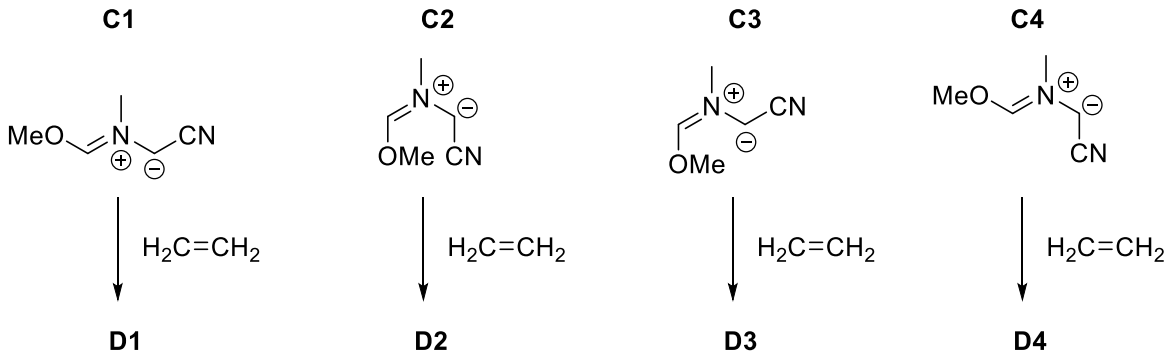
weitere sachlich richtige Lösungen werden akzeptiert

Die Ringöffnung von **A** kann, abhängig von den verwendeten Reaktionsbedingungen und den Woodward-Hoffmann-Regeln entsprechend konrotatorisch oder disrotatorisch verlaufen.

c) ***Kreuze*** *in der folgenden Tabelle die jeweils richtige Antwort* ***an****.*

	konrotatorisch	disrotatorisch
thermisch	X	□
photochemisch	□	X

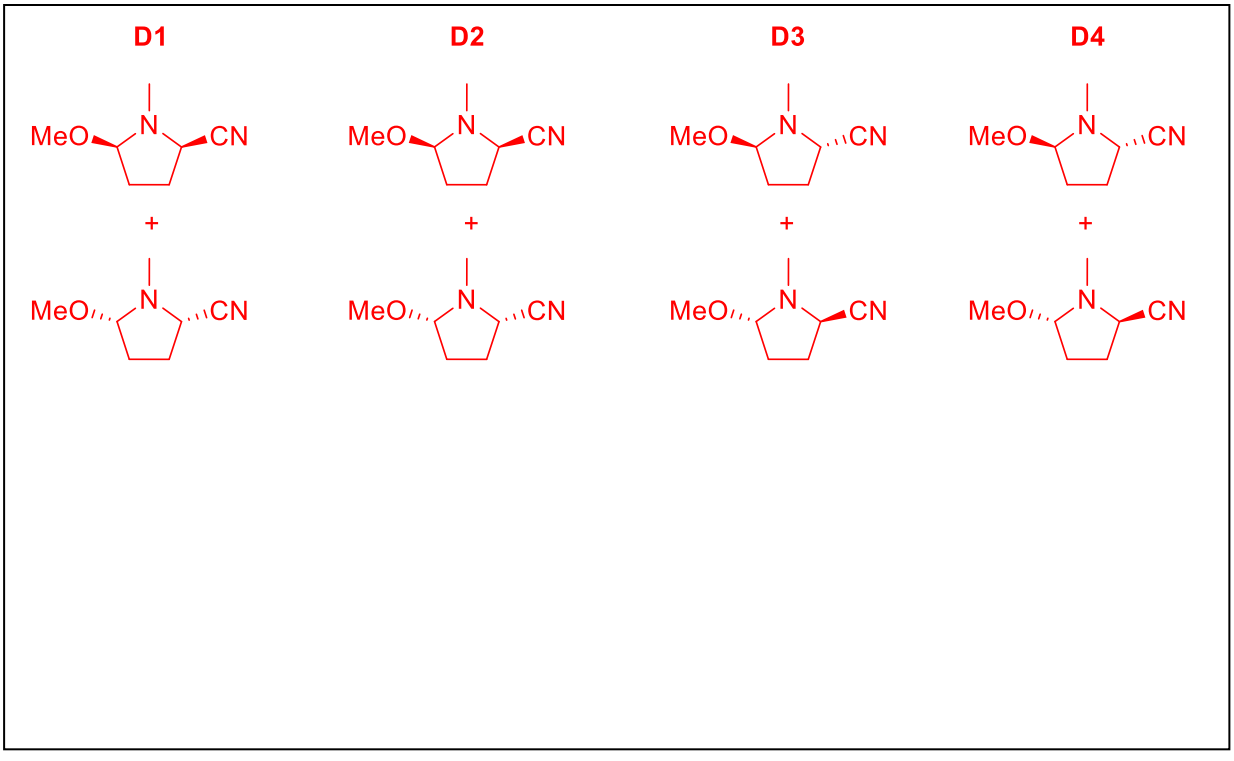
Azomethin-Ylide kommen in drei verschiedenen Formen vor: W-förmig, U-förmig und S-förmig. Diese Formen haben einen Einfluss auf die Stereochemie der Pyrrolidine, die bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azomethin-Yliden mit Alkenen gebildet werden.



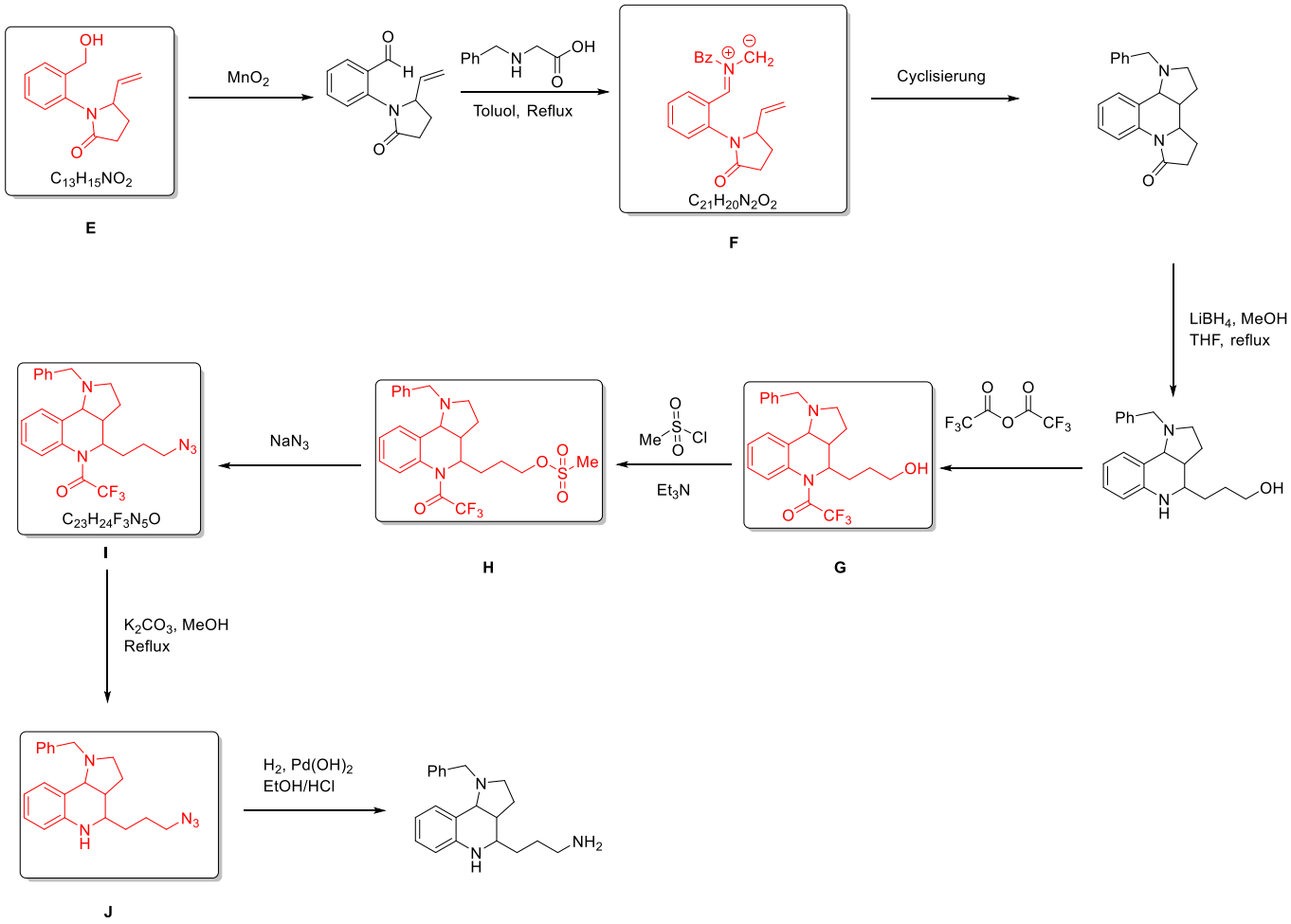
d) ***Ordne*** *in der folgenden Tabelle den Verbindungen* ***C1*** *bis* ***C4*** *die entsprechende Form durch Ankreuzen* ***zu***.

	W-förmig	U-förmig	S-förmig
C1	x	□	□
C2	□	x	□
C3	□	□	x
C4	□	□	x

e) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***D1*** *bis* ***D4*** *unter Berücksichtigung der Stereochemie* ***an***.



Azomethin-Ylide finden unter anderem in der Naturstofftotalsynthese Anwendung. In folgendem Schema ist die Synthese einer Modellverbindung für die Totalsynthese von Martinelli-Säure (Org. Lett. 2001, 4217) dargestellt, bei der das Azomethin-Ylid **F** verwendet wurde.

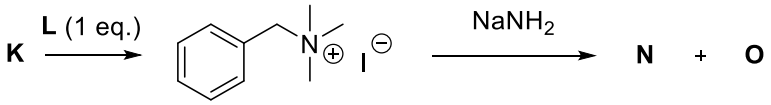


f) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***E*** *bis* ***J*** ***an***.

E	F

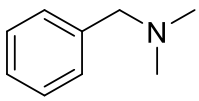
G	H
I	J

Eine weitere Klasse der stickstoffhaltigen Ylide bilden die Ammonium-Ylide. Diese treten zum Beispiel als Intermediate bei der Umsetzung von quaternären Ammoniumsalzen mit starken Basen auf. Setzt man Benzylammoniumiodid (Verbindung ***M***) mit Natriumamid um, werden zwei konkurrierende Umlagerungsreaktionen (Stevens-Umlagerung und Sommelet-Hauser-Umlagerung) beobachtet. Dabei werden die Konstitutionsisomere **N** und **O** ($C_{10}H_{15}N$) gebildet.



M

g) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***K*** *und* ***L*** ***an****.*



K

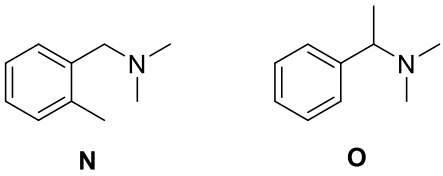
L

Die Daten der NMR-Spektren von **N** und **O** lauten:

Verbindung **N**: 7,26 (m, 1H), 7,22 (m, 3H), 3,39 (s, 2H), 2,39 (s, 3H), 2,26 (s, 6H) ppm

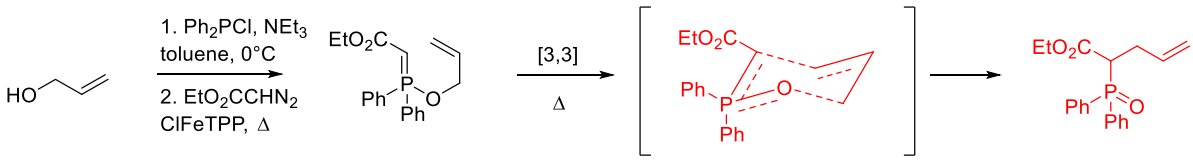
Verbindung **O**: 7,32-7,27 (m, 4H), 7,24-7,21 (m, 1H), 3,22 (q, J = 6,8 Hz, 1H), 2,19 (s, 6H), 1,36 (d, J = 6,7 Hz, 3H)

*h) **Gib** die Strukturformeln der Verbindungen **O** und **N** **an**.*



N **O**

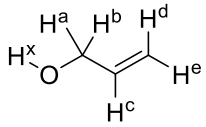
Ylide können auch mit anderen Heteroatomen als Stickstoff gebildet werden, z.B. mit Phosphor. Im Jahr 2006 entwickelten Forscher*innen aus den USA Phosphor-Ylide, die bei Erwärmung eine [3,3]-Umlagerung eingehen (JACS 2006, 4576).



P **Q**

*i) **Gib** eine dreidimensionale Darstellung des Übergangszustands **P** sowie die Strukturfomel des Produktes **Q** **an**.*

Für den folgenden Aufgabenteil wird das ^{1}H-NMR-Spektrum von Allylalkohol betrachtet.

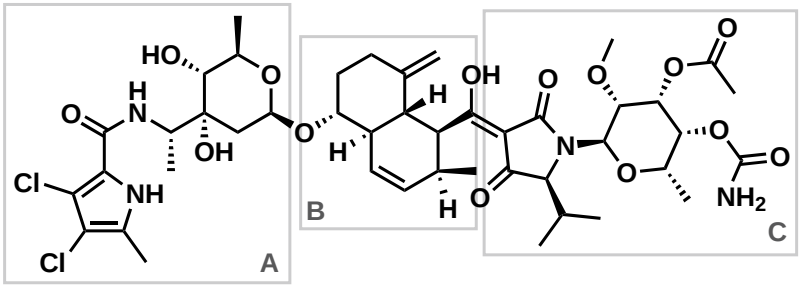


*j) **Kreuze an**, ob die folgenden Aussagen zum ^{1}H-NMR-Spektrum von **L** wahr oder falsch sind.*

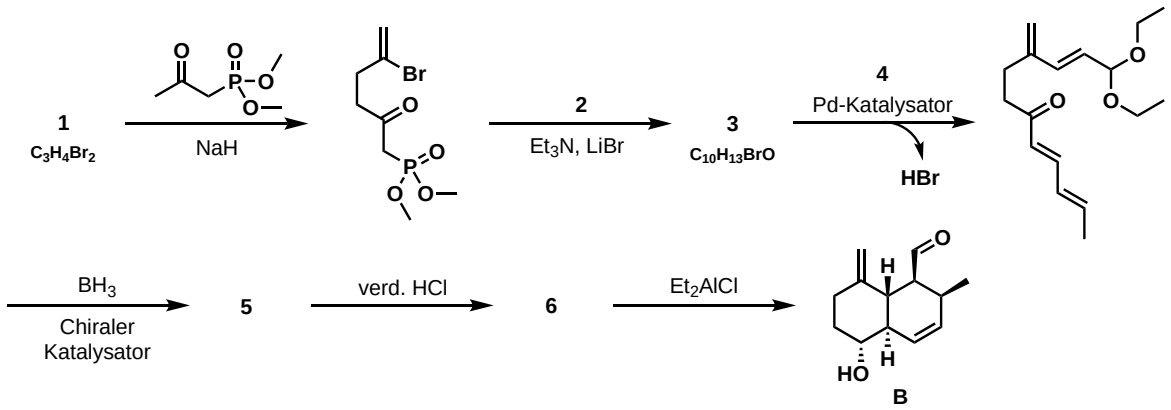
	wahr	falsch
Die Protonen H^a und H^b sind chemisch äquivalent.	X	□
Die Protonen H^d und H^e sind chemisch äquivalent.	□	X
Keines der Protonen H^a bis H^e zeigt ein Singulett.	X	□
Aufgrund der räumlichen Nähe zur OH-Gruppe ist die chemische Verschiebung von Proton H^a größer als die von Proton H^c.	□	X
Die Kopplungskonstante der ^{3}J-Kopplung zwischen den Protonen H^c und H^d ist größer als die Kopplungskonstante der ^{3}J-Kopplung zwischen den Protonen H^c und H^e.	X	□
Durch Zugabe eines Überschusses D_2O zur Probe kann das Signal des Protons H^x unterdrückt werden.	X	□

Aufgabe 4-09 Bakterien mit Molekülen erschlagen 40 Punkte

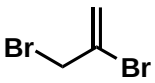
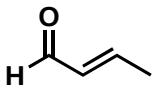
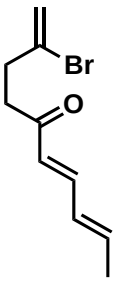
Die Verbindung Amycolamicin, die 2010 erstmals aus Bakterien der Gattung *Amycolatopsis* isoliert wurde, stellte sich bereits kurz nach ihrer Entdeckung als Breitbandantibiotikum heraus, welches gegen eine Reihe an Bakterienstämmen wirksam ist. Die Struktur von Amycolamicin ist sehr komplex – wie Mutter Natur dieses Molekül herstellt, ist nicht bekannt. Im März dieses Jahres wurde jedoch eine Totalsynthese dieser Verbindung veröffentlicht, die das Molekül in drei Fragmente zerlegt, die im Folgenden als **A**, **B** und **C** bezeichnet werden sollen.

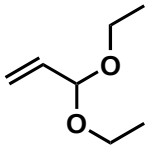
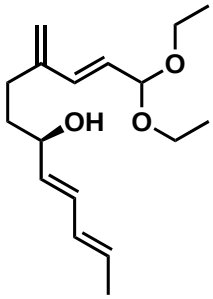
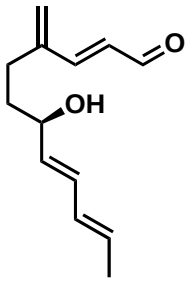


Die Synthese des Fragments **B** geht von Verbindung **1** aus:



a) ***Gib*** *die Strukturen der Verbindungen* ***1–6*** *unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte* ***an***.

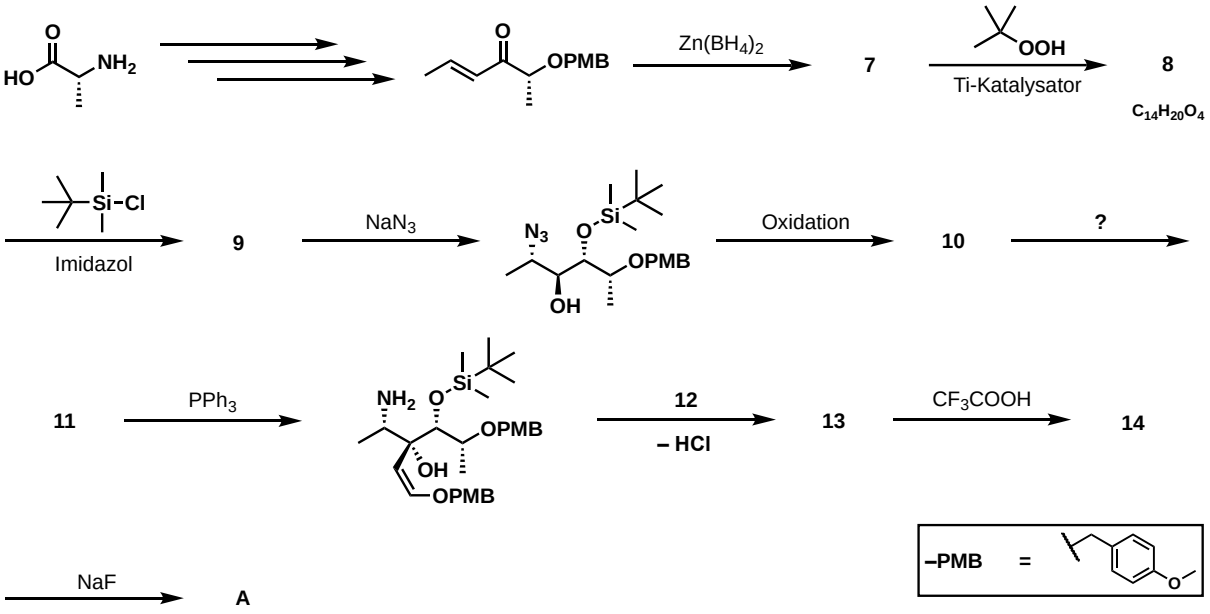
1 	**2** 	**3** 

4	5	6
		

b) ***Kreuze an**, welche Beschreibung(en) auf die Umsetzung von Verbindung **6** zu Baustein **B** zutreffen.*

X	Bei der Reaktion handelt es sich um eine Cycloaddition.
X	Die Reaktion wird durch eine Lewis-Säure katalysiert.
X	Es handelt sich um eine pericyclische Reaktion.
X	Im Verlauf der Reaktion werden vier neue Stereozentren gebildet.
X	Die Reaktion wird als Diels-Alder-Reaktion bezeichnet.

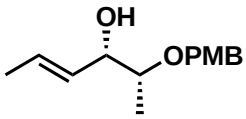
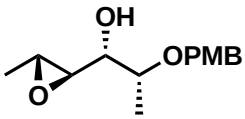
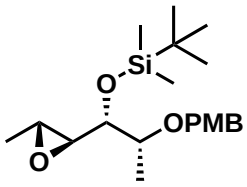
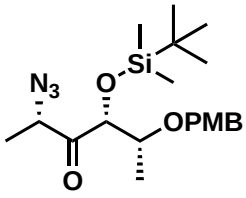
Die Synthese des **A**-Bausteins beginnt mit der enantiomerenreinen Aminosäure D-Alanin.



Hinweise:

- *PMB bezeichnet die para-Methoxybenzylgruppe, eine Schutzgruppe für Alkohole, die unter sauren Bedingungen abgespalten werden kann.*
- *Verbindung **14** enthält zwei Ringe.*

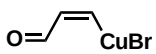
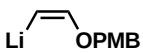
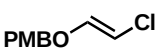
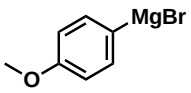
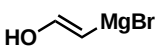
c) ***Gib*** *die Strukturen der Verbindungen* ***7–10*** *unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte* ***an***.

7 	**8** 
9 	**10** 

d) ***Kreuze an***, *welche der folgenden Bedingungen für die Oxidationsreaktion zur Bildung von Verbindung* ***10*** *geeignet ist/sind.*

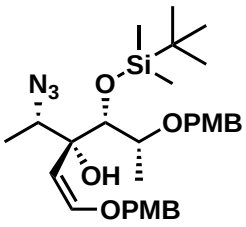
□	$NaBH_3(CN)$
□	HNO_3, H_2SO_4
X	$(COCl)_2$, $(CH_3)_2SO$, Et_3N
□	$K_4[Fe(CN)_6]$, KBr
□	CrO_3, H_2SO_4

e) ***Kreuze an***, *welche(s) der folgenden Reagenzien am besten für die Umsetzung von* ***10*** *zu* ***11*** *geeignet ist / sind.*

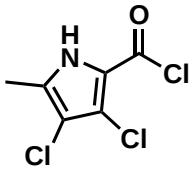
□	X	□	□	□
				

f) ***Gib*** *die Strukturen der Verbindungen* ***11–14*** *sowie des Fragments* ***A*** *unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte* ***an***.

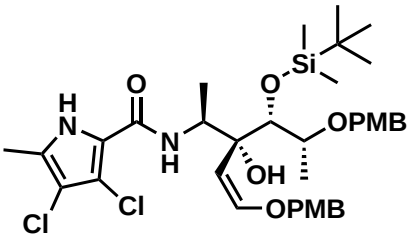
11



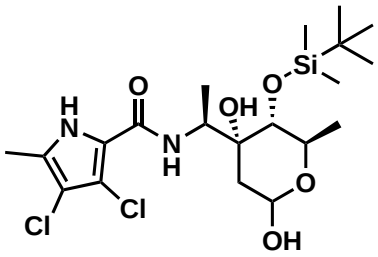
12



13

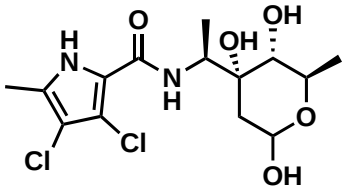


14

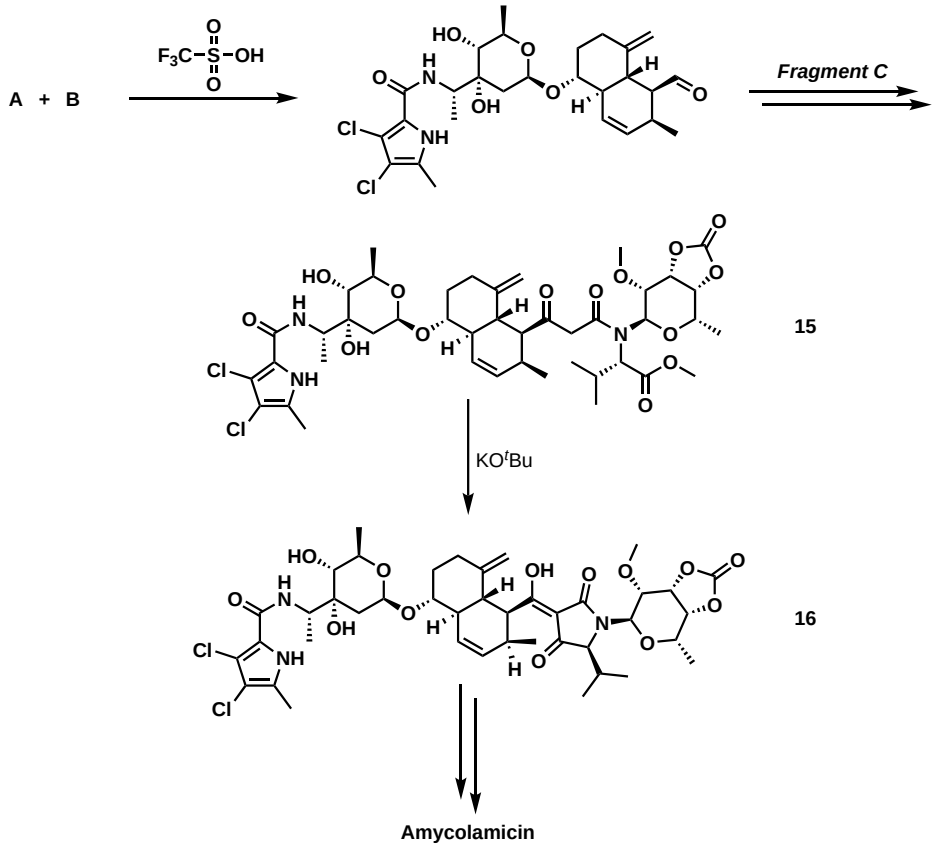


Die Stereochemie des Halbacetals ist hier irrelevant.

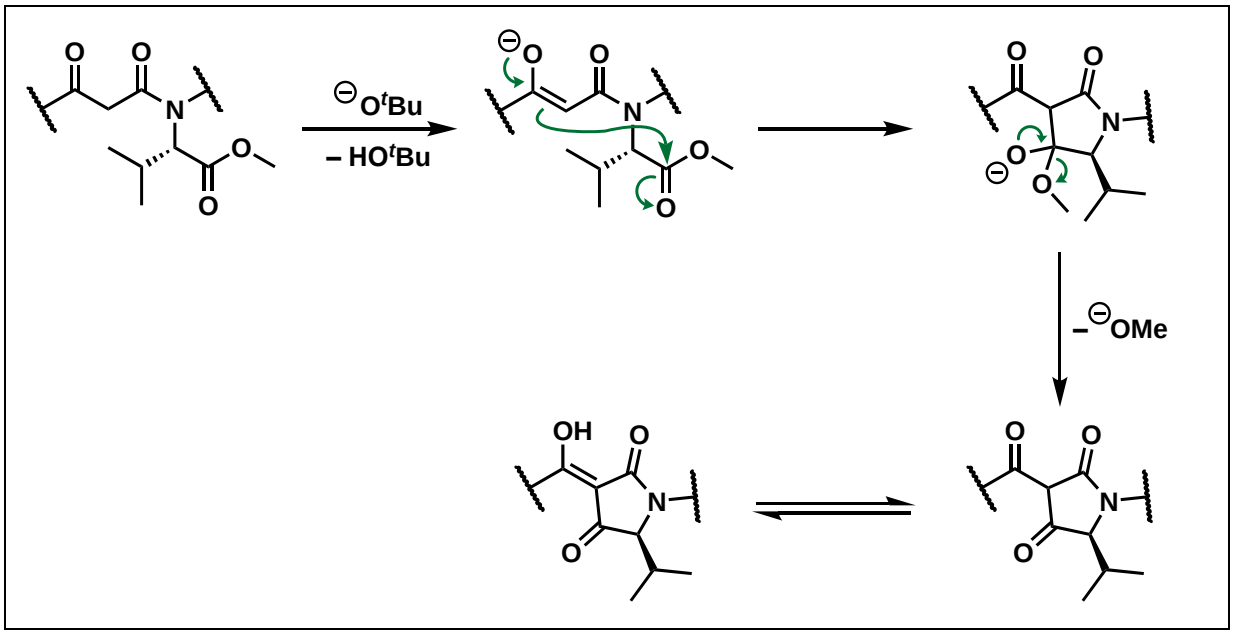
A



Zur Synthese des Amycolamicins werden zunächst die Fragmente **A** und **B** in einer säurekatalysierten Reaktion verknüpft, ehe in folgenden Reaktionsschritten das Fragment **C** installiert wird. In einigen weiteren Reaktionsschritten wird schlussendlich das finale Produkt erhalten.



g) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Kalium-tert-butanolat-vermittelten Reaktion von Verbindung* ***15*** *zu Verbindung* ***16****. Unreaktive Molekülgruppen sollen dabei abgekürzt werden.*



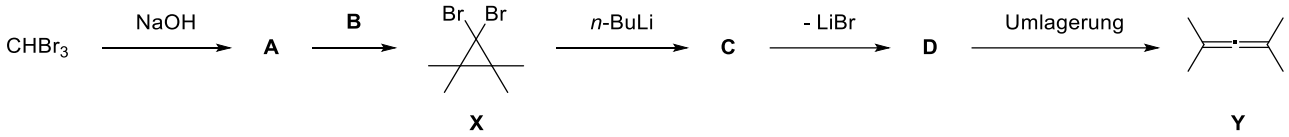
Y. Meguro, Y. Ogura, M. Enomoto, S. Kuwahara, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7474–7479.

Y. Meguro, J. Ito, K. Nakagawa, S. Kuwahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, DOI:10.1021/jacs.2c00647

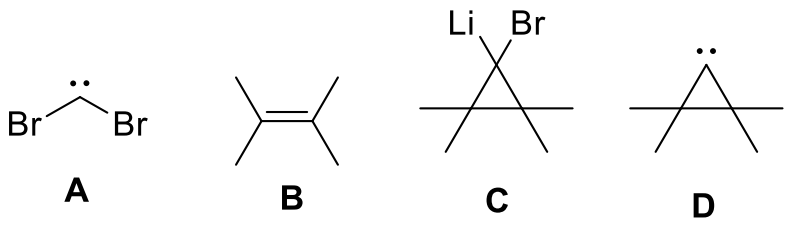
Aufgabe 4-10 Allene kennen alle, ne? 34 Punkte

Organische Moleküle, in denen zwei C=C-Doppelbindungen direkt aufeinander folgen, d.h. kumuliert sind, werden Allene genannt. Viele Jahre lang hielt man diese Stoffklasse für eine Kuriosität ohne synthetischen Nutzen. Passenderweise gelang die erste Synthese eines Allens bei dem Versuch, die Nicht-Existenz von Allenen zu beweisen.

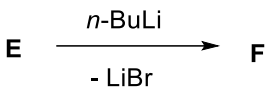
Eine heute gebräuchliche Methode zur Darstellung von Allenen ist die Doering-LaFlamme-Allensynthese, hier am Beispiel des Allens **Y** gezeigt.



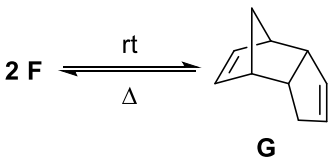
a) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***A*** *bis* ***D*** ***an***.



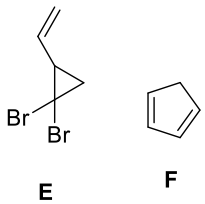
Die Sequenz der Bildung von **Y** ausgehend von **X** wird auch als Skattebøl-Umlagerung bezeichnet. Verwendet man dabei Vinylcyclopropan **E** als Substrat, wird die cyclische Verbindung **F** gebildet, deren Anion ein weit verbreiteter Ligand in der Komplexchemie ist.



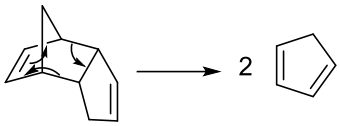
Bei Raumtemperatur dimerisiert **F** schnell zu **G,** kann durch Erhitzen („Cracken“) aber wieder in **F** überführt werden.



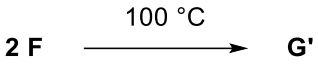
b) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***E*** *und* ***F*** ***an***.



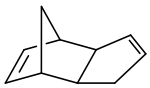
c) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Bildung von* ***F*** *aus* ***G****.*



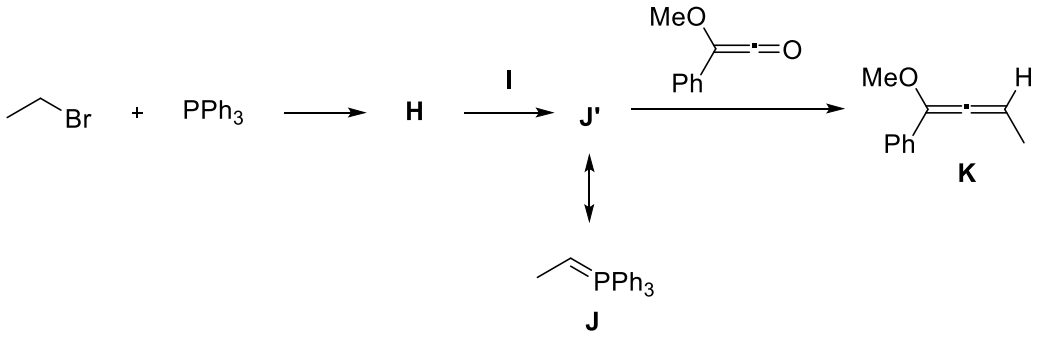
Ab einer Temperatur von 100 °C wird bei der Dimerisierung von **F** die Verbindung **G'**, ein Isomer von **G**, gebildet.



d) ***Gib*** *die Strukturformel der Verbindung* ***G'*** ***an****.*



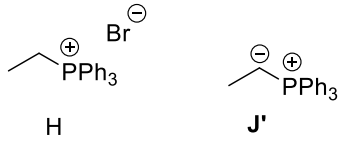
Allene können auch durch eine Wittig-Reaktion ausgehend von Ketenen synthetisiert werden.



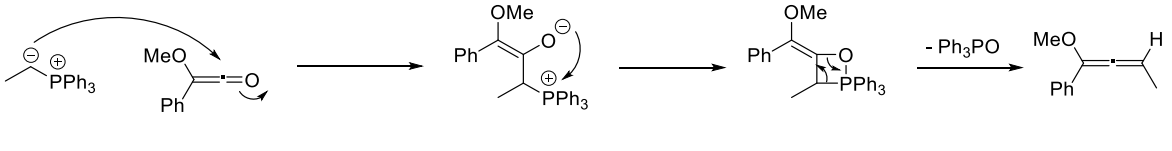
e) ***Kreuze*** *in der folgenden Tabelle an, ob die jeweilige Verbindung als Reagenz* ***I*** *verwendet werden kann.*

Verbindung	*ja*	*nein*
NaH	X	□
NH_3	□	X
$NaNH_2$	X	□
KF	□	X
PhLi	X	□
KOtBu	X	□

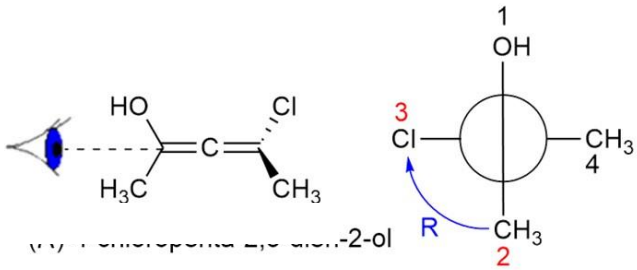
f) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***H*** *und* ***J'*** *an.*



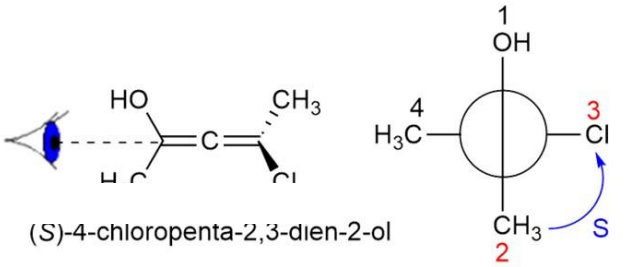
g) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Umsetzung von* ***J'*** *zu* ***K****.*



Allene, die an beiden endständigen Kohlenstoffatomen unterschiedliche Substituenten besitzen, weisen eine axiale Chiralität auf. Von Verbindung **K** existieren daher zwei Enantiomere. Zur eindeutigen Beschreibung der Stereochemie werden die Enantiomere zunächst in eine geeignete Newman-Projektion überführt… und dann analog zu den CIP-Regeln wie im folgenden Beispiel betrachtet:

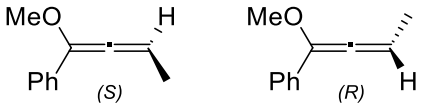


(*R*)-4-chloropenta-2,3-dien-2-ol

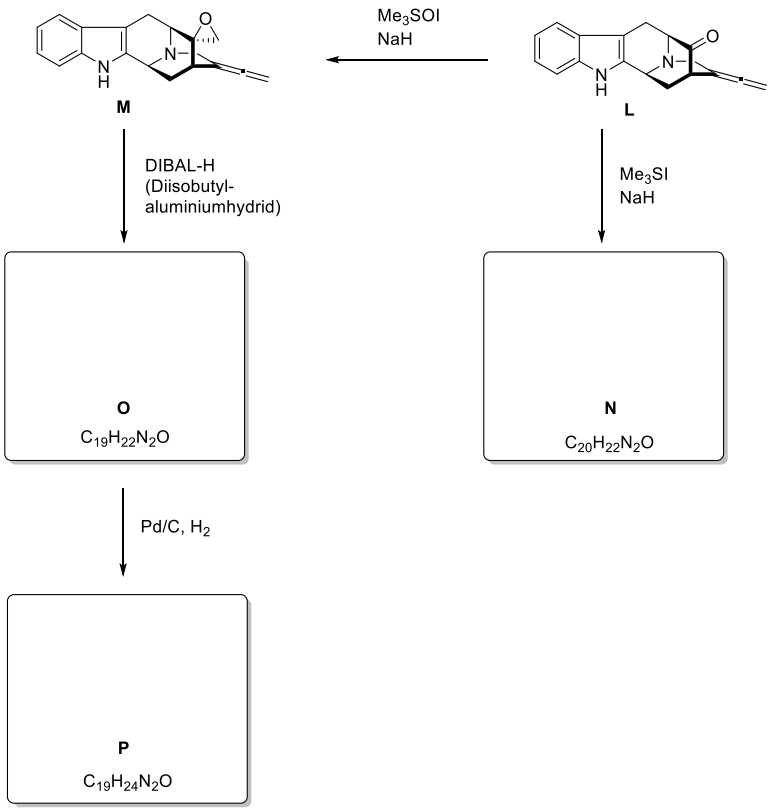


(*S*)-4-chloropenta-2,3-dien-2-ol

*h) **Gib** die Strukturformeln der Enantiomere von **K** **an** und **bestimme** die Konfiguration der Chiralitätsachse.*

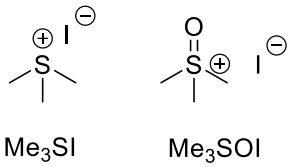


Allene können auch als Intermediate in der Totalsynthese von Naturstoffen wie (+)-Normacusin B (Verbindung **P**) auftreten. In einer Synthese aus dem Jahr 2021 (Angew. Chemie 2021, 13215) wurde das Allen **L** zunächst mit Trimethylsulfoxoniumiodid zu **M** umgesetzt, dann in **O** überführt und durch Hydrierung der Naturstoff **P** erhalten. Setzt man **L** jedoch mit Trimethylsulfoniumiodid um, wird Verbindung **N** erhalten.

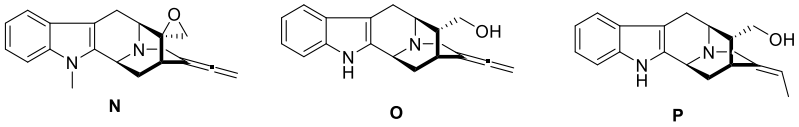


*Hinweise: Verbindung **O** zeigt im ^{1}H-NMR kein Singulett mit dem Integral 3. Verbindung **P** zeigt ein Dublett mit dem Integral 3 bei 1,61 ppm.*

i) ***Gib*** *die Strukturformeln von Me_3SOI und Me_3SI* ***an***.

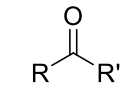


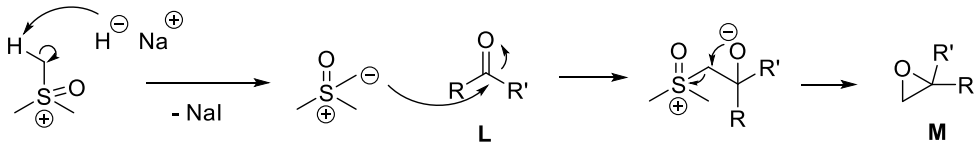
j) ***Gib*** *die Strukturformeln der Verbindungen* ***N*** *bis* ***P*** *unter Berücksichtigung der Stereochemie* ***an***.



k) ***Formuliere*** *den Mechanismus der Reaktion von* ***L*** *zu* ***M***. ***Nutze*** *dabei RR'C=O als Abkürzung für das Keton* ***L***.

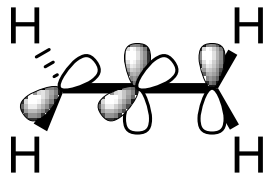
L =



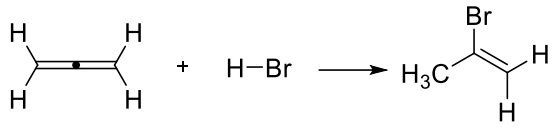


Die Reaktivität von Allenen bei Additionsreaktionen wird maßgeblich von der räumlichen Orientierung der Orbitale des π-Elektronen-Systems beeinflusst.

l) ***Zeichne*** *die fehlenden Orbitale die in einem Allen an der Ausbildung der π-Bindungen beteiligt sind unter Berücksichtigung der räumlichen Orientierung* ***ein.***



m) ***Gib*** *die Reaktionsgleichung der Reaktion von 1,2-Propadien mit einem Äquivalent HBr inklusive aller Strukturformeln* ***an****.*



Hinweis: Die Reaktivität ergibt sich aus der in Teilaufgabe l) gezeichneten orthogonalen Anordnung der Doppelbindungen, siehe
https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/special1.htm

Teil 2

Die ChemieOlympiade

Internationale ChemieOlympiade 2022 Tianjin, China

54. IChO 2022 Tianjin, China

10. Juli - 18. Juli 2022

https://icho2022.cn/

CHANGE CREATION FUSION

54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

Allgemeine Anweisungen

- Diese Klausur besteht aus **9 Aufgaben**.
- Nur dokumentenechten Stift und nicht-programmierbaren Taschenrechner benutzen!
- Bearbeitungszeit für die Klausur sind **5 Stunden** (300 min).
- **Klausurbeginn** erst nach dem **START** Kommando!
- Alle Lösungen müssen mit dokumentenechtem Stift in die entsprechenden Antwortkästen auf dem **Antwortbogen** geschrieben werden. Die Rückseiten der Aufgabenbögen können als Schmierpapier genutzt werden. Der Inhalt der Antwortkästen wird bewertet.
- Relevante Berechnungen, wenn nötig, in die entsprechenden Antwortkästen schreiben! Bei richtigem Ergebnis gibt es volle Punkte nur mit Rechenweg!
- Die Prüfungsaufsicht wird die letzten **30 Minuten vor Ende** der Klausur ansagen.
- Wenn das **STOP** Kommando zum Klausurende gegeben wird, **muss** die Klausurbearbeitung **beendet werden**! Nichtbeachtung führt zur Annulierung der Klausur!
- Die offizielle englische Originalversion der Klausur kann für Abklärungszwecke angefordert werden.
- Der Arbeitsplatz darf ohne Erlaubnis nicht verlassen werden. Falls Hilfe benötigt wird (Taschenrechner kaputt, Toilettengang etc.), ist die Hand zu heben und auf eine Prüfungsaufsicht zu warten.
- **Für Fragen, bei denen eine Auswahl aus mehreren Möglichkeiten getroffen werden soll, ist die Antwort mit ✓ im Kasten [ ] vor der Antwort zu markieren.** Siehe dazu folgendes Beispiel:

  (Angenommen du möchtest (A) aus (A), (B), (C) und (D) wählen.)

  [✓] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

Viel Erfolg!

Information zu Aufgaben und Bewertung

Nr.	Aufgabentitel	Summe	% der Gesamtpunktzahl
1	Schnelle, visuelle Nukleinsäure-Tests für COVID-19	14	9
2	Chrom in der Antike und der Moderne	21	11
3	Abscheidung und Umwandlung von Kohlenstoffdioxid	42	14
4	Eine neue Reise für antiken Schwefel	45	16
5	Umwandlungen unter Stickstoffoxiden	45	15
6	Aktivierende Phosphine	36	7
7	Organische Moleküle des Lebens	32	9
8	Ein erstaunlicher chiraler Spiro-Katalysator	36	10
9	Totalsynthese von Capitulacton	44	9
	Gesamt		100

Physikalische Konstanten und Gleichungen

Avogadro-Konstante:	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$
Allgemeine Gaskonstante:	$R = 8{,}31446\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
Standarddruck:	$p^{\ominus} = 1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$
Standard-Atmosphärendruck:	$p_{\mathrm{atm}} = 1\,\mathrm{atm} = 1{,}01325\,\mathrm{bar} = 1{,}01325 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}$
Nullpunkt der Celsius-Skala:	$273{,}15\ \mathrm{K}$
Faraday-Konstante:	$F = 9{,}6485 \cdot 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
Planck'sches Wirkungsquantum:	$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
Masse des Elektrons:	$m_e = 9{,}109 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
Lichtgeschwindigkeit:	$c = 2{,}998 \cdot 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
Kreiszahl:	$\pi = 3{,}141592653589793$

Energie eines Photons:	$E = hc/\lambda$
Ideales Gasgesetz:	$pV = nRT$
Erster Hauptsatz der Thermodynamik:	$\Delta U = Q + W$
Enthalpie H:	$H = U + pV$
Änderung der Entropie:	$\Delta S = Q_{\mathrm{rev}}/T$
Gibbs-Energie (freie Enthalpie):	$G = H - TS$
	$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$
	$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{\mathrm{cell}}$
	$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q$
Reaktionsquotient:	
Für eine Reaktion $\mathrm{a[A] + b[B] \rightleftharpoons c[C] + d[D]}$	$Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$
Nernst-Gleichung:	$E = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{nF} \ln \dfrac{c_{\mathrm{red}}}{c_{\mathrm{ox}}}$
Langmuir-Isotherme:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Arrhenius-Gleichung:	$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$
Integrierte Geschwindigkeitsgesetze:	
0. Ordnung:	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$
1. Ordnung:	$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$
2. Ordnung:	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt$

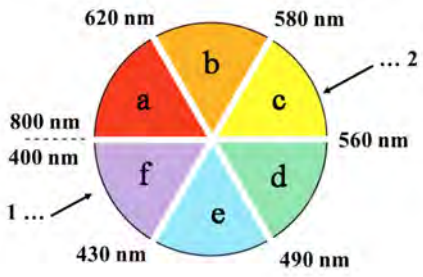
Halbwertszeit für eine Reaktion 1. Ordnung:	$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1}$
Halbwertszeit für eine Reaktion 2. Ordnung ($A + A \longrightarrow B$):	$t_{1/2} = \dfrac{1}{k[\mathrm{A}]_0}$
Lambert–Beer'sches Gesetz:	$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$
Elektrische Arbeit:	$W = U \cdot I \cdot t = U \cdot Q$
Elektrische Ladung:	$Q = I \cdot t$
Volumen einer Kugel:	$V = \dfrac{4}{3}\pi r^3$
Oberfläche einer Kugel:	$S = 4\pi r^2$

Periodensystem der Elemente

1																		18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17		2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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	38 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 -

Der Farbkreis



a: rot b: orange c: gelb d: grün e: blau f: violett
1: Wenn eine Substanz hier absorbiert... 2: ...erscheint sie in dieser Farbe.

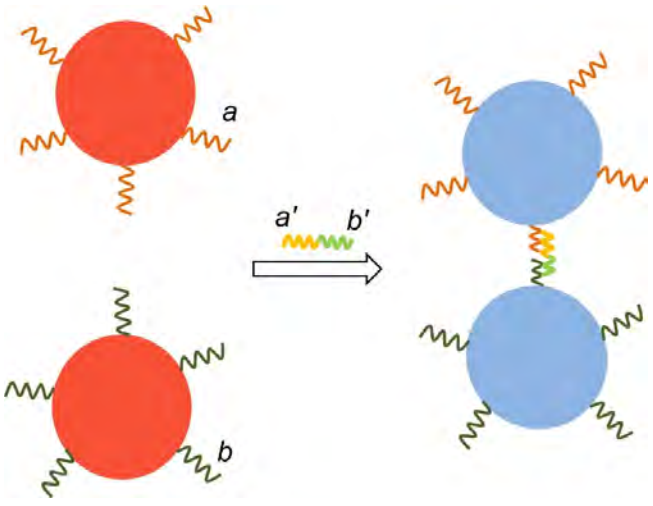
Abbildung 0.1

Schnelle, visuell auswertbare Nukleinsäure-Tests für COVID-19

9% der Gesamtpunktzahl						
Aufgabe	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**Summe**
Punkte	1	1	4	4	4	**14**
erreichte Punkte						

Schnelle und einfache Wege zur Früherkennung von COVID-19 werden dringend gebraucht. Der Nachweis mit Hilfe von Gold-Nanopartikeln ist eine der vielversprechenden Methoden. Häufig werden Gold-Nanopartikel aufgrund ihrer hohen molaren Extinktionskoeffizienten (also des molaren Absorptionsvermögens) als sichtbare Anzeige für Teststreifen verwendet. Das farbliche Erscheinungsbild von Gold-Nanopartikeln hängt eng mit ihrer Größe und Dispersität zusammen. Im Allgemeinen ist die Farbe umso rötlicher, je größer die Gold-Nanopartikel sind. Sobald die Nanopartikel aggregiert sind, wechselt die Farbe von rot zu blau.

Wird die Oberfläche von Gold-Nanopartikeln mit zwei Arten von einzelsträngigen Nukleinsäurefragmenten *a* und *b* modifiziert , aggregieren die Gold-Nanopartikel in Gegenwart der Zielnukleinsäure (*a' b'*), wodurch sich die Farbe der Lösung innerhalb weniger Minuten von rot nach blau ändert (siehe unten). Nach diesem Prinzip können aus dem Coronavirus stammende Nukleinsäuren in einer Probe nachgewiesen werden.



dispergiert (rot) aggregiert (blau)

1.1	**Gib** für die dispergierten Gold-Nanopartikel die Region der Absorption **an**. (Verwende die Buchstaben a-f aus dem Farbkreis in den **Allgemeinen Hinweisen, Abbildung 0.1**)	1.0 pt

1.2	**Gib** die Veränderung der Extinktion im Spektrum der Gold-Nanopartikel bei der Aggregation **an**. Im Vergleich zur Absorptionswellenlänge der dispergierten Nanopartikel ist die Wellenlänge für die aggregierten Nanopartikel (a) größer (b) kleiner (c) unverändert	1.0 pt

Gold-Nanopartikel bestehen wie festes Gold aus dicht gepackten Goldatomen (Dichte $\rho = 19,3\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$).

1.3	**Berechne** die Anzahl (N) von Goldatomen in einem kugelförmigen Gold-Nanopartikel mit einem **Durchmesser** von 30,0 nm.	4.0 pt

Die Synthese von Gold-Nanopartikeln verläuft über eine Redoxreaktion zwischen Tetrachloridogold(III)-säure ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, $M_W = 394$) und reduzierenden Substanzen (wie etwa Natriumcitrat).

5,2 mg $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ wurden in 100,0 mL Lösung vollständig zu einheitlichen, kugelförmigen Gold-Nanopartikeln mit 30,0 nm Durchmesser umgesetzt. Die Extinktion der entstandenen roten Lösung wurde bei 530 nm in einem UV-Vis-Spektrometer gemessen und betrug 0,800.

1.4	**Berechne** den molaren Extinktionskoeffizienten der entstandenen Goldnanopartikel-Lösung bei 530 nm (Bezugsgröße: ein Mol Gold-Nanopartikel). Die optische Weglänge der Küvette ist 1 cm. Wenn du bei **1.3** keinen Wert erhalten hast, verwende $N = 1{,}00 \cdot 10^5$	4.0 pt

Für den kolorimetrischen Nachweis der Zielnukleinsäure wurde das Standard-Additionsverfahren eingesetzt. Die ursprüngliche Rachenabstrichprobe wurde gleichmäßig auf zwei Portionen aufgeteilt. Anschließend wurden Standard-Lösung und Wasser hinzugefügt und jeweils die Extinktion der beiden resultierenden Lösungen bei 600 nm gemessen.

Nr.	Vol. Rachenabstrich-probe (mL)	Vol. Lösung mit nukleinsäure-modifizierten Goldnanopartikeln (mL)	Vol. Standard mit 2,0 μg mL^{-1} Ziel-Nukleinsäure (mL)	Vol. Wasser (mL)	Extinktion
1	0,10	0,80	0,00	0,10	0,400
2	0,10	0,80	0,10	0,00	0,900

1.5	**Berechne** die Konzentration der Virusnukleinsäure in der Probe des Rachenabstrichs.	4.0 pt

Schnelle, visuell auswertbare Nukleinsäure-Tests für COVID-19

9% der Gesamtpunktzahl						
Frage	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**Summe**
Punkte	1	1	4	4	4	**14**
erreichte Punkte						

1.1 (1.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d) [ ] (e) [ ] (f)

1.2 (1.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c)

1.3 (4.0 pt)

$N =$ _____

1.4 (4.0 pt)

$\varepsilon =$ _____ $\mathrm{L\,mol^{-1}\,cm^{-1}}$

1.5 (4.0 pt)

$C_{\mathrm{X}} =$_____ $\mu\mathrm{g\,mL^{-1}}$

Chrom in der Antike und der Moderne

11% der Gesamtpunktzahl										
Aufgabe	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	**Summe**
Punkte	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
erreichte Punkte										

Foto von der Website des Palace-Museums

Schwarz glasiertes Porzellan ist ein spezielles chinesisches Porzellan, das in den Tang- und Song-Dynastien (vor ca. 1000 Jahren) populär war. Die hauptsächliche farbgebende Substanz der Keramik sind Eisenoxide, die mit anderen Übergangsmetalloxiden gemischt wurden, um andere Farbtöne wie kastanienbraun, dunkelbraun oder schwarz zu erhalten. Auch heutzutage ist das schwarz glasierte Porzellan immer noch populär in China.

Die typische schwarze Glasur besteht aus Fe-haltigen Oxiden mit einer Spinell-Struktur. Spinelle haben die allgemeine Summenformel AB_2O_4. Ihre Struktur besteht aus einer kubisch dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen, in welcher die Kationen **A** ein Achtel der Tetraederlücken und die Kationen **B** die Hälfte der Oktaederlücken besetzen, wie in **Abbildung 2.1** (a) für eine Elementarzelle gezeigt.

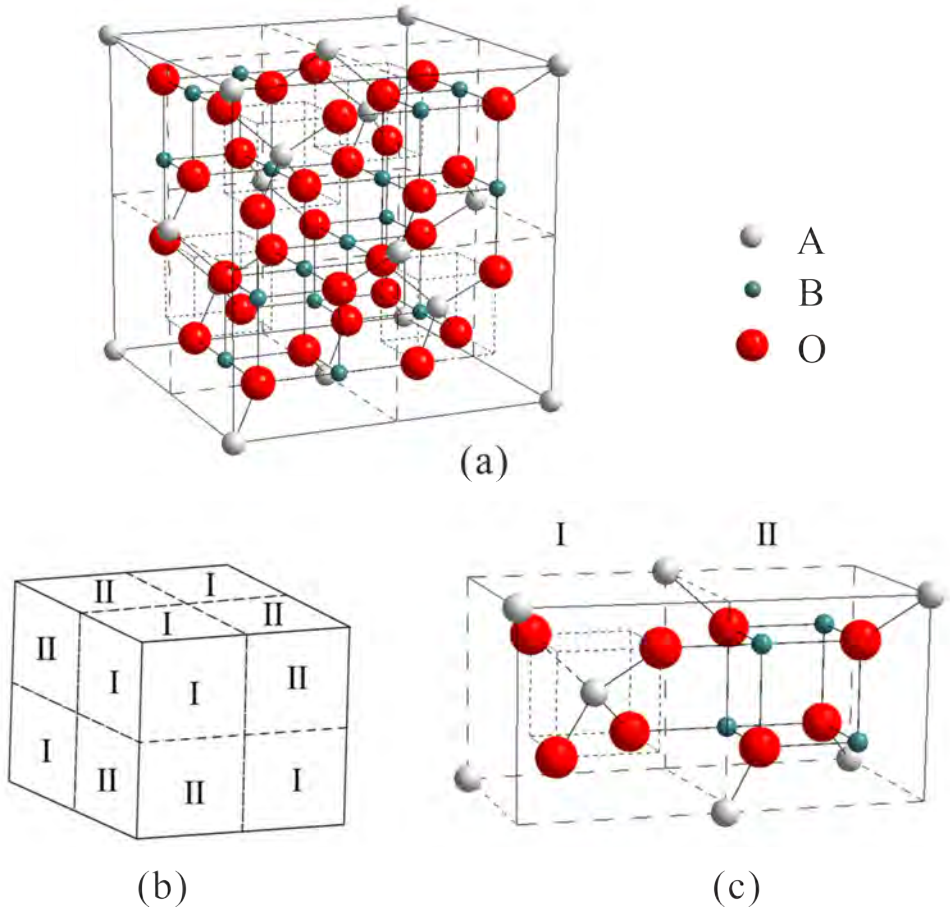


Abbildung 2.1: Spinell-Struktur.

Die kubische Elementarzelle einer Spinell-Struktur kann in 8 kubische Untereinheiten unterteilt werden (**Abbildung 2.1** (b)). Die gestrichelten Linien stellen die internen Kanten der Untereinheiten dar. Von den Untereinheiten gehören 4 zum Typ I und weitere 4 zum Typ II. Die Details der zweier benachbarter Untereinheiten vom Typ I und II sind in **Abbildung 2.1** (c) gezeigt.

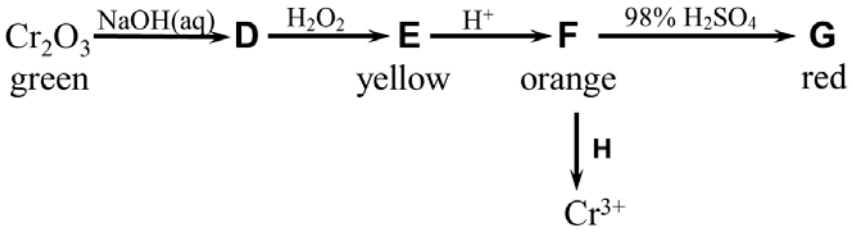
2.1	Gib an, wie viele Kationen des Typs **A** und **B** sich in einer Elementarzelle befinden.	2.0 pt

Die schwarze keramische Glasur mit Spinell-Struktur kann durch Rösten von Fe_2O_3und Cr_2O_3 in einem bestimmten Verhältnis in einer reduzierenden Atmosphäre hergestellt werden (**Reaktion I**). Wenn Fe_2O_3 und Cr_2O_3 im Massenverhältnis von 63,6 : 36,4 zur Reaktion gebracht werden, werden sie vollständig in eine reine stöchiometrische Verbindung umgewandelt. Das Produkt hat eine Spinell-Struktur, in der die Tetraederlücken **A** nur von Eisenkationen besetzt werden.

2.2	Gib an, welches Element in **Reaktion I** reduziert wird.	1.0 pt

2.3	Berechne die Anzahl von Fe^{3+}- und Cr^{3+}-Kationen in den Oktaederlücken **B** der Elementarzelle.	6.0 pt

Neben ihrer Verwendung in der schwarzen Keramikglasur werden chromhaltige Pigmente in der Malerei und dem Druck aufgrund ihrer vielfältigen Farben verwendet, die ihren Ursprung in den verschiedenen Oxidationsstufen von Chrom wie $+2$, $+3$ and $+6$ haben. Das Pigment Chromgrün (Cr_2O_3) kann in eine Reihe von anderen Verbindungen (**D**-**G**) im folgenden Prozess umgewandelt werden. Die Farbe von **E**, **F**, **G** ist gelb (*yellow*), beziehungsweise orange (*orange*) und rot (*red*).



2.4	Gib die Summenformel von **E** an.	1.0 pt

2.5	Gib die Reaktionsgleichung für die Reaktion **F** $\longrightarrow$ **G** an.	2.0 pt

2.6	Kennzeichne mit einem Häkchen das mögliche Reagenz **H**. (A) $FeSO_4$ (B) $FeCl_3$ (C) $ZnSO_4$ (D) $CuSO_4$	1.0 pt

Die unterschiedlichen Oxidationsstufen von Chrom sind nicht nur für die Produktion von Pigmenten von Bedeutung, sondern sind auch für die Katalyse von Nutzen. Zum Beispiel besteht der Phillips-Katalysator für die Polymerisation von Ethylen aus einem Chromoxid, das auf die poröse Oberfläche von amorphem Siliciumoxid aufgetragen wird. Das vierfach koordinierte Cr(VI) ist das Herzstück der Katalysatorvorstufe (**1**), die vermutlich zu Beginn durch die Ethylenmoleküle schnell in sechsfach koordiniertes Cr(II) (**2**) reduziert wird. **2** katalysiert dann im Folgenden die Polymerisation der Ethylenmoleküle.

2.7 Die Reaktion von **1** mit Ethylen kann durch UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden. **1** absorbiert bei 21500 cm^{-1} und **2** bei 16700 cm^{-1} im sichtbaren Bereich. **Kennzeichne** mit einem Häkchen die passende Kombination der Farben von **1** und **2**. 1.0 pt

(A) orange und weiß
(B) orange und blau
(C) blau und orange
(D) blau und weiß

2.8 Nimm an, dass sich das Cr(II)-Ion in **2** in einem regulären oktaedrischen Kristallfeld mit einer Energieaufspaltung Δ_o von 16000 cm^{-1} befindet. 5.0 pt
Zeichne die d-Elektronenkonfiguration des Cr(II)-Ions in **2**.
Berechne die Kristallfeldstabilisierungsenergie (*crystal field stabilization energy*, CFSE) des Cr(II)-Ions in **2**. (Hinweis: Die Paarungsenergie *P* für Cr(II) in **2** beträgt 23500 cm^{-1})

2.9 Koordinationsverbindungen sind paramagnetisch, wenn sie ungepaarte Elektronen enthalten. Das dazugehörige magnetische Moment (μ) von Übergangsmetallkationen wird durch die Formel $\mu = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$ berechnet, wobei n die Anzahl der ungepaarten Elektronen ist. 2.0 pt
Berechne das magnetische Moment des Cr(II)-Ions in **2** als Vielfaches von μ_B.

Chrom in der Antike und der Moderne

11% der Gesamtpunktzahl										
Aufgabe	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	**Summe**
Punkte	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
erreichte Punkte										

2.1 (2.0 pt)

A : _____ **B** : _____

2.2 (1.0 pt)

2.3 (6.0 pt)

2.4 (1.0 pt)

2.5 (2.0 pt)

2.6 (1.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

2.7 (1.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

2.8 (5.0 pt)

CFSE = _____ cm^{-1}

2.9 (2.0 pt)

μ = _____ μ_B

Abscheidung und Umwandlung von Kohlenstoffdioxid

14% der Gesamtpunktzahl													
Aufgabe	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**Summe**
Punkte	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
erreichte Punkte													

Der Klimawandel ist eine der größten globalen Herausforderungen unserer Zeit. Als Hauptursache für die globale Erwärmung gilt der Anstieg des CO_2-Gehalts in der Atmosphäre. Ein Augenmerk liegt auf der Untersuchung von Methoden zur CO_2-Abscheidung und Umwandlung.

Eine vielversprechende Technologie ist die direkte Luftabscheidung (*Direct Air Capture*, DAC), die darauf abzielt, CO_2 direkt aus der Luft abzuscheiden. Die konventionelle DAC-Methode ist die Nasswäsche (*scrubbing*) mit alkalischen Lösungen (üblicherweise NaOH), bei welcher das CO_2aus der Luft bei pH ≈ 10 absorbiert wird (**Schritt 1**). Das verbrauchte Absorptionsmittel wird durch Einleiten von Calciumhydroxid in das System zurückgewonnen (**Schritt 2**). Der in **Schritt 2** erhaltene weiße Niederschlag **A** zersetzt sich bei 700 °C unter Bildung von CO_2 und einer weiteren weißen Verbindung **B** (**Schritt 3**). Schließlich kann durch Hydratisierung von **B** Calciumhydroxid erzeugt werden. Dieser Prozess ist sehr energieaufwändig. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$)

3.1	**Gib** die Summenformeln für **A** und **B** **an**.	2.0 pt

3.2	**Gib** die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für alle möglichen Reaktionen in den **Schritten 1-3** **an**. Das Absorptionsmittel ist NaOH.	5.0 pt

Vor Kurzem wurde ein elektrochemisches Verfahren für die Regenerierung der alkalischen Lösung im Nasswäsche-Verfahren der DAC entwickelt. Reines für die Speicherung und Weiterverwendung geeignetes, gasförmiges CO_2 konnte gewonnen werden. Das in **Abbildung 3.1** gezeigte Verfahren basiert auf einem System, das H_2 elektrochemisch zurückgewinnt (H_2-*recycling electrochemical system*, HRES).

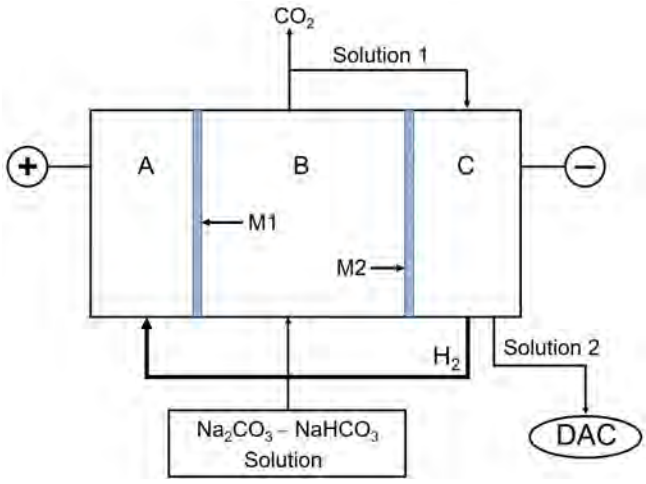


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Verfahrens. (Übersetzungshinweis: *solution* = Lösung)

Die elektrochemische Zelle ist in drei Bereiche unterteilt: einen anodischen Bereich (A), einen Ansäuerungsbereich (B) und einen kathodischen bereich (C). Die Bereiche sind durch die Ionen-selektiven Membranen M1 und M2 voneinander getrennt. Während der Oxidation von H_2 im anodischen Bereich entstehende Protonen wandern in den Ansäuerungsbereich, in welchem kontinuierlich Lösung (Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Lösung) zugeführt wird. Der abfallende pH der Lösung führt zur Umwandlung von Carbonat zu Hydrogencarbonat (**Reaktion 1**) und von Hydrogencarbonat zu Kohlensäure (**Reaktion 2**). Sobald eine Sättigung mit gelöstem CO_2 (Löslichkeit: 0,033 mol L^{-1}) vorliegt, führt ein weiterer Abfall des pH zur Freisetzung von gasförmigem CO_2 (**Reaktion 3**). Im kathodischen Bereich entstehendes H_2 wird in den anodischen Bereich eingeleitet und die Lösung aus dem kathodischen Bereich kann als DAC-Absorptionsmittel zurückgewonnen werden.

3.3	**Gib** die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen an der Anode (A) und Kathode (C) **an**.	2.0 pt

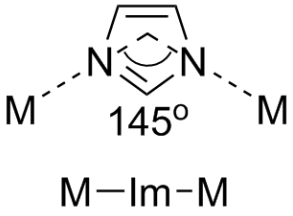
3.4	**Gib** die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Reaktionen **1-3** im Ansäuerungsbereich (B) **an**.	3.0 pt

3.5	**Kennzeichne** mit einem Häkchen alle Aussagen, die die Bewegung der Kationen im System korrekt beschreiben. (a) H^+-Ionen wandern von A nach B durch M1. (b) H^+-Ionen wandern von B nach C durch M2. (c) Na^+-Ionen wandern von B nach A durch M1. (d) Na^+-Ionen wandern von B nach C durch M2. (e) Sowohl H^+- als auch Na^+-Ionen können durch M1 und M2 wandern.	2.0 pt

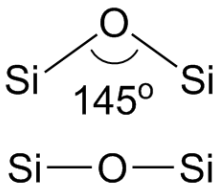
Die Zelle arbeitet im stationären Zustand (*steady state*), wenn der durch die Zelle geleitete Strom 2,00 A und die Fließgeschwindigkeit der Lösung (0,050 mol L^{-1} Na_2CO_3 - 0,10 mol L^{-1} $NaHCO_3$) in Bereich B 10,0 mL min^{-1} beträgt. Der pH-Wert im anodischen Bereich wird im stationären Zustand auf 1 gehalten.

3.6	**Berechne** die Produktionsgeschwindigkeit von gasförmigem CO_2 (in mmol min^{-1}). 8.0 pt

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), eine Untergruppe der Metall-Organischen Gerüstverbindungen (*metal–organic frameworks*, MOFs), stellen ein vielversprechendes Material für die CO_2-Abscheidung und -Weiterverwendung dar. Die Strukturen von ZIFs ähneln denen von Zeolithen: Sie bilden dreidimensionale Netzwerke aus tetraedrisch umgebenen Metall-Kationen (z.B. Zn^{2+}, Co^{2+}), die durch Imidazolat-Ionen (Im^-) und dessen Derivate verknüpft sind. Das Imidazolat-Anion ist die konjugierte Base zu Imidazol (HIm) und koordiniert daher über seine beiden N-Atome an ein Metall-Kation (M). Da der M-Im-M mit 145° dem Si-O-Si-Winkel in Zeolithen stark ähnelt (vgl. Abbildung), konnte eine Vielzahl von ZIFs mit zeolithartiger Topologie synthetisiert werden.



M—Im–M



Si—O—Si

ZIF-8 ist einer der bekanntesten ZIFs, der ein Sodalith-Gerüst (**SOD**) annimmt, wie in **Abbildung 3.2** dargestellt. ZIF-8 wurde erstmals von den chinesischen Wissenschaftlern Xiao-Ming Chen et al. durch die Reaktion von Zn^{2+} mit 2-Methylimidazol ($CH_3(C_3N_2H_3)$, HmIm) synthetisiert. Es kristallisiert im kubischen Kristallsystem mit dem Zellparameter $a = 1{,}632\,\mathrm{nm}$ und mit einem effektiven Porendurchmesser (in **Abbildung 3.2d** als Innenkugel dargestellt) von 1,16 nm.

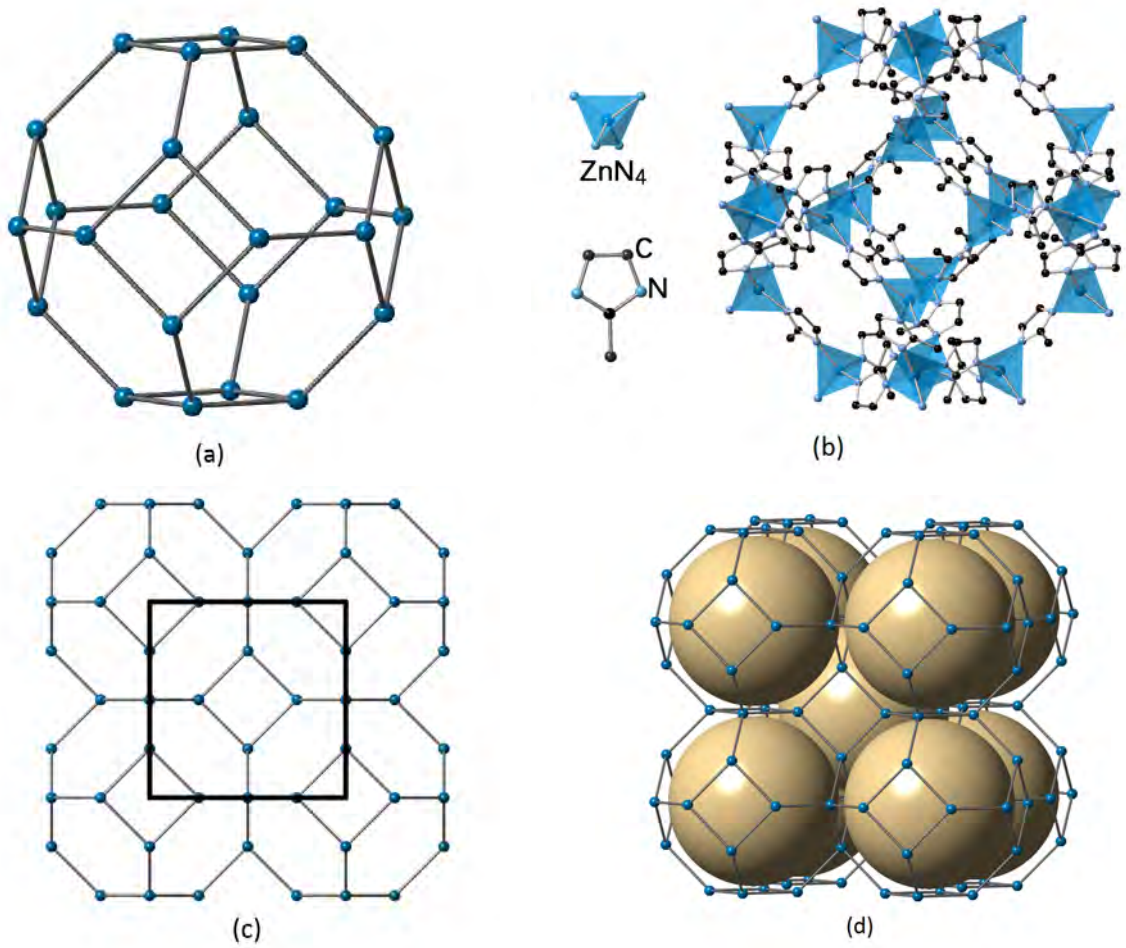


Abbildung 3.2: Topologie von **SOD** und Struktur von ZIF-8.

(a) Topologie eines **SOD**-Käfigs.

(b) **SOD**-Käfig in ZIF-8 aus Zn^{2+} (in den Tetraedermitten) und Imidazolat-Ionen (H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet).

(c) Gerüststruktur von **SOD** mit Kennzeichnung einer Elementarzelle (quadratische Umrandung).

(d) Einige der Poren in ZIF-8 sind als Innenkugeln hervorgehoben.

Hinweis: Du darfst bei der Bearbeitung der Aufgaben 2-Methyl-Imidazol als ”HmIm” und 2-Methyl-Imidazolat als ”mIm” abkürzen.

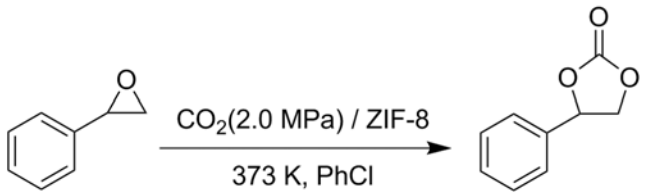
3.7	**Gib** die Summenformel eines einzelnen Sodalithkäfigs **an**.	2.0 pt

3.8	**Gib** die Zusammensetzung einer Elementarzelle von ZIF-8 **an**.	2.0 pt

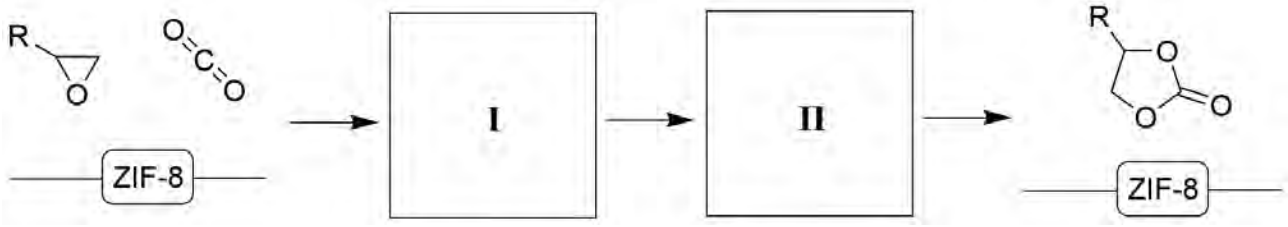
3.9	**Berechne** die innere Oberfläche (S) der Poren (modelliert als Innenkugeln) von 1 g ZIF-8 (in m^2). Falls du die Zusammensetzung einer Elementarzelle nicht bestimmen konntest, nutze 3500 als Molekulargewicht der Elementarzelle.	5.0 pt

3.10	**Berechne** die Porosität R von ZIF-8 (R ist das Verhältnis aus Porenvolumen zum tatsächlichen Volumen des Materials) sowie das Porenvolumen von 1 g ZIF-8 (V_p, in cm^3).	7.0 pt

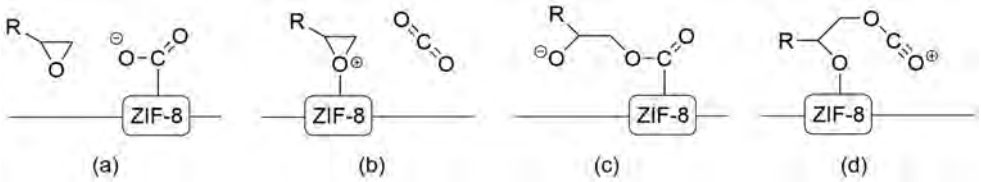
ZIF-8 kann auch als Katalysator für die Umwandlung von CO_2 in wertvollere Chemikalien eingesetzt werden. Einer der vielversprechendsten Wege zur CO_2-Fixierung ist die Herstellung von zyklischen Carbonaten durch eine CO_2-Cycloaddition. Ein Beispiel ist unten dargestellt.



Möglicher Mechanismus der ZIF-8-katalysierten Umwandlung von CO_2 zu einem zyklischen Carbonat:



3.11 Nimm an, dass ZIF-8 im oben dargestellten Mechanismus saure Zentren bereitstellt, und vervollständige den Mechanismus, indem du aus den folgenden Spezies die passenden Intermediate auswählst. 2.0 pt



Kennzeichne die passenden Intermediate für **I** und **II** mit einem Häkchen.

ZIF-8 ist relativ stabil gegenüber hohen Temperaturen. Eine kürzlich veröffentlichte Studie zeigt jedoch, dass die Struktur von ZIF-8 in saurem Milieu zerstört wird. Die gleichzeitige Anwesenheit von CO_2, H_2O und ZIF-8 führte hier zur Bildung von $ZnCO_3$.

3.12 Gib die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von ZIF-8 mit CO_2 und H_2O an. 2.0 pt

Abscheidung und Umwandlung von Kohlenstoffdioxid

14% der Gesamtpunktzahl													
Aufgabe	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**Summe**
Punkte	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
erreichte Punkte													

3.1 (2.0 pt)

A: _____ **B**: _____

3.2 (5.0 pt)

Schritt 1:

Schritt 2:

Schritt 3:

3.3 (2.0 pt)

A:

C:

3.4 (3.0 pt)

Reaktion 1:

Reaktion 2:

Reaktion 3:

3.5 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d) [ ] (e)

3.6 (8.0 pt)

$r(CO_2) =$ _____ mmol min^{-1}

3.7 (2.0 pt)

3.8 (2.0 pt)

3.9 (5.0 pt)

$S =$ _____ m^2

3.10 (7.0 pt)

$R =$ _____; $V_p =$ _____ cm^3

3.11 (2.0 pt)

I: [ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

II: [ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

3.12 (2.0 pt)

Eine neue Reise für antiken Schwefel

16% der Gesamtpunktzahl													
Aufgabe	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**Summe**
Punkte	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
erreichte Punkte													

Schwefel ist seit der Antike bekannt und wird seit jeher verwendet. Heutzutage ist Schwefel in der chemischen Produktion und in der pharmazeutischen Industrie als preiswerter chemischer Rohstoff weit verbreitet.

Pyrit (FeS_2) wird in der Regel als Rohstoff für die industrielle Herstellung von elementarem Schwefel verwendet. Durch Erhitzen von Pyrit bei begrenzter Luftzufuhr beträgt die theoretische Ausbeute an elementarem Schwefel 100%, während das andere Produkt ein schwarzes magnetisches Oxid (Fe_3O_4) ist.

4.1 **Gib** die ausgeglichene Reaktionsgleichung **an**, die die obige Umwandlung beschreibt. 2.0 pt

Zusätzlich zum Schwefel entsteht während des eigentlichen Prozesses eine geringe Menge an SO_2 als Nebenprodukt. Diese Reaktion kann durch Messung der SO_2-Menge überwacht werden. Die folgende Vorschrift wird für die Kontrolle verwendet:

Roherzpulver wird in einem temperaturgeregelten Rohrofen erhitzt. Das entstehende SO_2 wird von einer 2 mol L^{-1} NaOH Lösung absorbiert. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung in einen 500 mL

Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 25,00 mL dieser verdünnten Lösung werden anschließend in einen Iodzahlkolben gegeben, der 50,00 mL einer 0,05122 mol L^{-1} I_2-Maßlösung und 5 mL 20 %ige H_2SO_4 enthält. Nachdem der Iodzahlkolben 5 min lang im Dunkeln gehalten wurde, wird die Lösung mit 0,1012 mol L^{-1} $Na_2S_2O_3$-Maßlösung titriert. Sobald sich die Lösung hellbraun färbt, werden 3 mL 0,5% Stärkeindikator zugegeben. Die Titration wird fortgesetzt, bis die Blaufärbung verschwindet.

4.2	**Gib** die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen **an**, an denen I_2 in den obigen Bestimmungen beteiligt ist.	4.0 pt

4.3	Bei einem solchen von Pyrit ausgehenden Testexperiment wurden 17,6 g an elementarem Schwefel erhalten. Die Analyse der gasförmigen Nebenprodukte nach dem oben beschriebenen Verfahren ergab einen Verbrauch von 18,47 mL der $Na_2S_2O_3$-Maßlösung. **Berechne** unter der Annahme, dass keine anderen schwefelhaltigen Spezies entstanden sind, wie viel Prozent des Schwefels im Pyrit als Nebenprodukt verloren gegangen ist.	4.0 pt

Der Lithium-Schwefel-Akku ist ein überzeugendes Energiespeichersystem, da seine hohe theoretische Energiedichte diejenige herkömmlicher Lithium-Ionen-Akkus übertrifft. Die Nettoreaktion eines Lithium-Schwefel-Akkus kann wie folgt vereinfacht werden: $16\,Li + S_8 \longrightarrow 8\,Li_2S$. Hierbei ist Schwefel die Kathode und metallisches Lithium das aktive Anodenmaterial während der Entladung.

4.4	**Gib** die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Reaktionen, die während der Entladung an der Kathode (**a**) und der Anode (**b**) ablaufen, **an**.	3.0 pt

4.5	**Berechne** das Massenverhältnis zwischen dem aktiven Material der Kathode und dem aktiven Material der Anode, entsprechend der Nettoreaktion des Akkus.	1.0 pt

Ein Lithium-Ionen-Akku (LIA) mit einer durchschnittlichen Betriebsspannung von 3,8 V und einer Kapazität von 3110 mAh kann ein Mobiltelefon mit einer vollen Ladung 22 Stunden lang mit Energie versorgen, um kontinuierlich Videos abzuspielen.

4.6	Angenommen der LIA wird durch einen idealen Lithium-Schwefel-Akku ersetzt, der eine durchschnittliche Betriebsspannung von 4,2 V hat und 23 g Schwefel als aktives Elektrodenmaterial enthält, das bei der Entladung stöchiometrisch reagieren kann: **Berechne**, wie viele Stunden das Mobiltelefon mit einer vollen Akkuladung des neuen Akkus kontinuierlich Videos abspielen kann.	5.0 pt

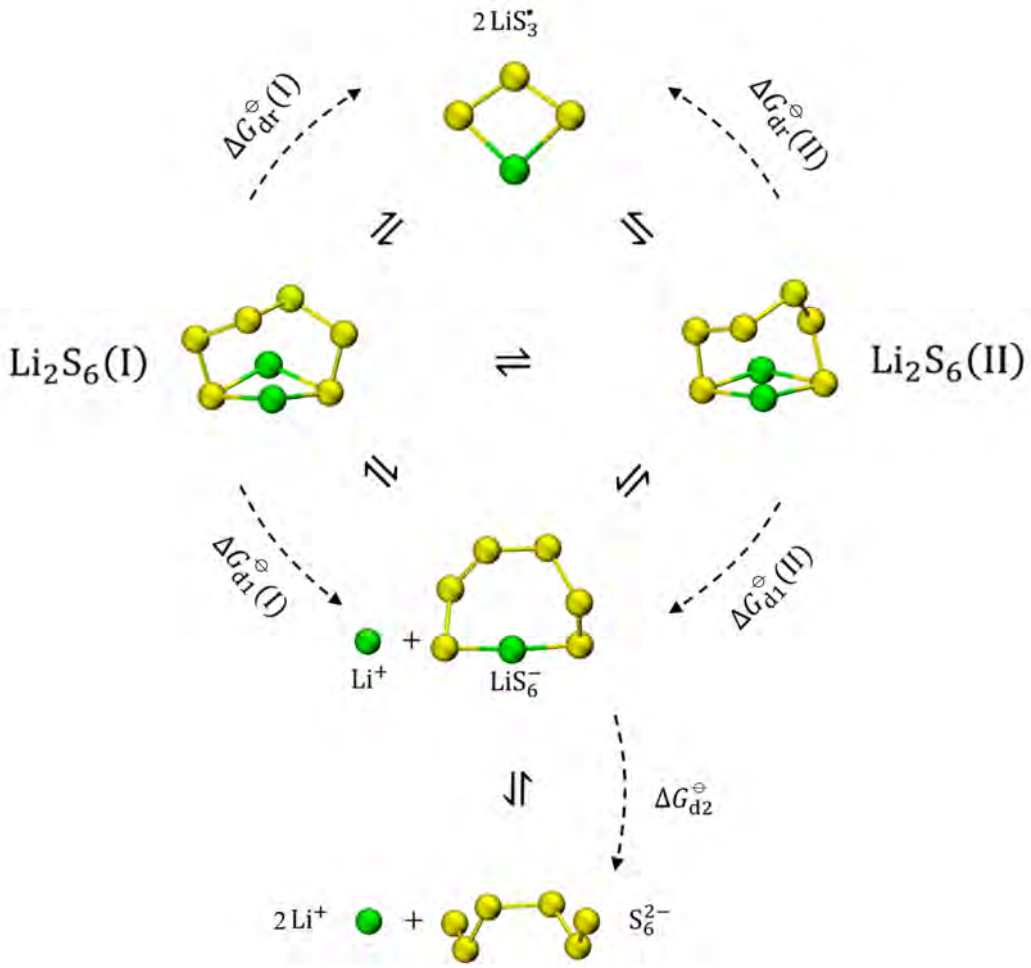
Elementarer Schwefel liegt im Allgemeinen in Form von S_8-Molekülen vor. In realen Lithium-Schwefel-Akkus wird S_8 während der Entladung nicht direkt zu Li_2S reduziert, sondern durchläuft schrittweise Reaktionen, bei denen verschiedene lösliche Lithiumpolysulfide (Li_2S_n, $n = 3 - 8$) entstehen. Diese Lithiumpolysulfide können zur Anode diffundieren und diese korrodieren, was zum Verlust von aktiven Elektrodenmaterialien führt. Dieses Phänomen wird als ”Shuttle-Effekt” bezeichnet.

4.7	**Gib** die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Korrosion der Anode durch lösliche Lithiumpolysulfide (Li_2S_n), bei der Li_2S entsteht, **an**.	2.0 pt

Um den ”Shuttle-Effekt” zu unterdrücken, wurden die verschiedenen Formen von Polysulfiden in einem Elektrolyten eingehend untersucht. Dabei ist Li_2S_6 eines der prominentesten Intermediate:

$$2Li^+ + S_8 + 2e^- \longrightarrow Li_2S_6 + 2S$$

Eine theoretische Studie zeigt die Koexistenz zweier Konformere mit vergleichbaren Energien, $Li_2S_6(\mathrm{I})$ und $Li_2S_6(\mathrm{II})$, in 1,2-Dimethoxyethan (DME), einem gängigen Elektrolyt-Lösungsmittel in Lithium-Schwefel-Akkus. Die Dissoziation von Li_2S_6 in DME ist unten dargestellt:



Chemische Gleichgewichte von Li_2S_6, LiS_6^-, S_6^{2-}und $LiS_3^\bullet$ in DME.

Tabelle 4.1: Dissoziations-Gibbs-Energien (kJ mol^{-1}) der unterschiedlichen Reaktionen in DME (298,15 K, 1 bar)

$\Delta G_{d1}^{\ominus}(\mathrm{I})$	$\Delta G_{d1}^{\ominus}(\mathrm{II})$	$\Delta G_{d2}^{\ominus}$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(\mathrm{I})$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(\mathrm{II})$
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

4.8 <u>Berechne</u> anhand der Daten aus **Tabelle 4.1** das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der zwei Konformere in DME (298,15 K, 1 bar), $\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]}$. 4.0 pt

4.9 <u>Berechne</u> anhand der Daten aus **Tabelle 4.1** die Dissoziationskonstante von $Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$ in DME (298,15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 Sortiere die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen in absteigender Reihenfolge: $[Li_2S_6]$, $[LiS_6^-]$, $[S_6^{2-}]$, $[LiS_3^\bullet]$ in DME. 4.0 pt

4.11 Das Standardreduktionspotential von metallischem Lithium in Wasser bei 298,15 K and 1 bar beträgt: 6.0 pt

$$E^\ominus\left(Li^+/Li\right) = -3{,}040\ V$$

Die Standard-Solvatationsenergie nach Gibbs von gasförmigem $Li^+(g)$ zu $Li^+(sol)$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$Li^+(H_2O)$	$Li^+(DME)$
$\Delta G^\ominus$ / kJ mol^{-1}	−116,9	−114,6

Berechne das Standard-Reduktionspotential der metallischen Lithiumelektrode in DME.

Studien haben gezeigt, dass die elektromotorische Kraft eines Lithium-Schwefel-Akkus erhöht werden kann, indem man DME durch Dimethylsulfoxid (DMSO) ersetzt. Daher sind die Formen von Polysulfiden in DMSO auch für die Forschung von Interesse.

In einem Versuch wurden eine bestimmte Menge an Li_2S und 4,81 mg Schwefelpulver in 10,00 mL DMSO gegeben, anschließend erhitzt und gerührt, bis es sich vollständig aufgelöst hatte (unter Vernachlässigung der Volumenänderung). Im Folgenden wird angenommen, dass nur die folgenden Polysulfide in DMSO vorhanden waren: $S_3^{\bullet-}$, S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}, S_7^{2-}, S_8^{2-}. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der schwefelhaltigen Spezies sei:

$$[S_3^{\bullet-}] : [S_4{}^{2-}] : [S_5{}^{2-}] : [S_6{}^{2-}] : [S_7{}^{2-}] : [S_8{}^{2-}] = 17{,}50 : 1{,}00 : 4{,}50 : 55{,}00 : 5{,}00 : 0{,}75$$

4.12 Berechne die ursprüngliche Masse m (in mg) des zu DMSO hinzugefügten Li_2S. 5.0 pt

Eine neue Reise für antiken Schwefel

16% der Gesamtpunkte													
Aufgabe	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**Summe**
Punkte	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
erreichte Punkte													

4.1 (2.0 pt)

4.2 (4.0 pt)

4.3 (4.0 pt)

_____%

4.4 (3.0 pt)

(a)

(b)

4.5 (1.0 pt)

Massenverhältnis: _____

4.6 (5.0 pt)

_____h

4.7 (2.0 pt)

4.8 (4.0 pt)

$$\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = _____$$

4.9 (5.0 pt)

$K_{d1}^{\ominus}$ = _____

4.10 (4.0 pt)

(1)_____ > (2)_____ > (3)_____ > (4)_____

4.11 (6.0 pt)

$E^{\ominus}(\mathrm{Li^+(DME)/Li}) =$ _____V

4.12 (5.0 pt)

$m(\mathrm{Li_2S}) =$ _____mg

Umwandlung von Stickoxiden

15% der Gesamtpunkte											
Aufgabe	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**Summe**
Punkte	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
Erreichte Punkte											

Stickoxide (N_2O, NO, NO_2, N_2O_4 etc., üblicherweise als NO_x abgekürzt) gehören zu den häufigsten Luftverschmutzern. Ihre Freisetzung kann zu einer Reihe von Problemen wie Ozonabbau, saurem Regen, Photosmog und Treibhauseffekt beitragen. Deswegen ist eine kontrollierte Umwandlung von NO_x wichtig für eine gute Luftqualität. Hier wird die Oxidation von NO zu NO_2 *via* $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ betrachtet.

Teil A

In der Atmosphäre erfolgt diese Umwandlung nach folgendem Mechanismus:

$$2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2 \tag{1}$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \tag{2}$$

Bei den Reaktionen (1) und (2) sowie bei der Rückreaktion von (1) handelt es sich um Elementarreaktionen. Reaktion (1) ist ein vorgelagertes Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstante K_{c1}. Reaktion (2) mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.

5.1 **Leite** das Geschwindigkeitsgesetz der Gesamtreaktion $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ als Funktion von $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} und k_2 **her**. 4.0 pt

Die Temperaturabhängigkeit von K_{c1} lässt sich als $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ annähern, wobei M und N Konstanten sind. Die Temperaturabhängigkeit von k_2 folgt der Arrhenius-Gleichung mit dem präexponentiellen Faktor A_2 und der Aktivierungsenergie $E_{a,2}$. Nimm an, dass $E_{a,2}$ und A_2 temperaturunabhängig sind.

5.2 **Leite** die Ausdrücke für den präexponentiellen Faktor A_+ und die Aktivierungsenergie E_{a^+} der Reaktion $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ als Funktion von M, N, A_2 und $E_{a,2}$ **her**. 4.0 pt

Die Geschwindigkeitkonstante k_+ der Gesamtreaktion ist $6{,}63 \cdot 10^5\ \mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$ bei 600 K. Die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion ist $1{,}20\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

5.3 **Berechne** die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion (in $\mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$) bei 700 K. 2.0 pt

Die Standard-Bildungsenthalpien ($\Delta_f H_m^\ominus$) und die Standard-Entropien ($S_m^\ominus$) bei 298,15 K betragen:

	$NO(g)$	$O_2(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus$ ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)	91,3		33,1
$S_m^\ominus$ ($\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$)	210,8	205,2	240,1

Die Änderungen der Standard-Reaktionsenthalpie und -Reaktionsentropie für $2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$ können als temperaturunabhängig betrachtet werden. Nimm an, dass alle Gase sich in den folgenden Fragen ideal verhalten.

5.4 **Berechne** die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K_p^\ominus$ der Reaktion bei 600 K. 4.0 pt

5.5 **Berechne** die Änderung der Inneren Energie $\Delta_r U_m^\ominus$ (in $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$) der Reaktion bei 600 K. 3.0 pt

Im Experiment sieht man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$ unabhängig von den Konzentrationen von NO und O_2ist.

5.6 **Leite** den Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion her. Verwende dazu die eduktbezogene Geschwindigkeitkonstante k_-.
Berechne außerdem den Wert für k_- bei 600 K. Nimm $K_p^\ominus\,(600\ \mathrm{K}) = 350{,}0$ an, wenn du Teilaufgabe **5.4** nicht gelöst hast. 8.0 pt

NO_2-Gas wird in eine Kammer mit einem fixen Volumen eingeleitet, die konstant bei 600 K gehalten wird. Beim Erreichen des Gleichgewichts haben sich 20 Prozent des Reaktanden zu NO und O_2 umgewandelt. Alle Gase werden als ideal angenommen.

5.7 **Berechne** den Gesamtdruck dieses Reaktionssystems im Gleichgewicht. (Wenn du $K_p^\ominus(600\ \mathrm{K})$ in Aufgabe **5.4** nicht gefunden hast, benutze $K_p^\ominus(600\ \mathrm{K}) = 350{,}0$) 4.0 pt

Teil B

Industrieabgase sind eine Hauptquelle für NO_x. Ein Ansatz, um die Emission von NO_x zu reduzieren, beruht auf der Oxidation von NO zu NO_2 und der darauffolgenden Adsorption des gebildeten NO_2 durch

Adsorptionsmittel. Aufgrund der geringen Konzentration von NO im Abgas ist eine spontane Oxidation in der Atmosphäre jedoch zu langsam, um die Bedürfnisse der Industrie zu erfüllen. Im Allgemeinen werden Feststoffkatalysatoren benutzt, um die Reaktion zu beschleunigen. Die Oxidation von NO auf der Oberfläche eines spezifischen Katalysators (**CatX**) verläuft über den folgenden Mechanismus (Adsorptionsstellen sind als "Site" bezeichnet):

$$O_2(g) + 2\,\text{Site} \underset{k_{S-1}}{\overset{k_{S+1}}{\rightleftharpoons}} 2\,\text{O-Site} \tag{S1}$$

$$r_{S+1} = k_{S+1}\,[O_2]\,\theta_v^2 \qquad r_{S-1} = k_{S-1}\theta_O^2$$

$$NO\,(g) + \text{Site} \underset{k_{S-2}}{\overset{k_{S+2}}{\rightleftharpoons}} \text{NO-Site} \tag{S2}$$

$$r_{S+2} = k_{S+2}[NO]\theta_v \qquad r_{S-2} = k_{s-2}\theta_{NO}$$

$$NO\,(g) + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+3}} NO_2\text{-Site} \tag{S3}$$

$$r_{S+3} = k_{S+3}[NO]\theta_O$$

$$NO_2\text{-Site} \underset{k_{S-4}}{\overset{k_{S+4}}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + \text{Site} \tag{S4}$$

$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{NO_2} \qquad r_{S-4} = k_{S-4}\,[NO_2]\,\theta_v$$

Nimm an, dass die Adsorption von NO, NO_2 and O (aus der Dissoziation von O_2) nur auf der obersten Schicht stattfindet. Diese drei Partikel werden an der gleichen Art von Stellen an der Oberfläche (Englisch: surface sites) adsorbiert. Der Anteil der besetzten Stellen θ (θ ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen zur Gesamtzahl der Adsorptionsstellen) wird als θ_{NO}, θ_{NO_2} und θ_O bezeichnet. Folglich ist der Anteil der unbesetzten Adsorptionsstellen $\theta_v = 1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2} - \theta_O$. Nimm an, dass alle Adsorptions- und Desorptionsprozesse viel schneller sind als Reaktion (S3).

5.8	**Leite** den Ausdruck für θ_v als Funktion von $[NO]$, $[O_2]$, $[NO_2]$ und den Geschwindigkeitskonstanten aus den Reaktionen (S1)−(S4) her.	6.0 pt

5.9 Kennzeichne mit einem Häkchen den korrekten Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit für $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ zu Beginn der Reaktion. Nimm an, dass die Konzentration und Adsorption von NO_2 jeweils vernachlässigbar sind. 4.0 pt

(A) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(B) $r_{S+} = \dfrac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(C) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[NO][O_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[O_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(D) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

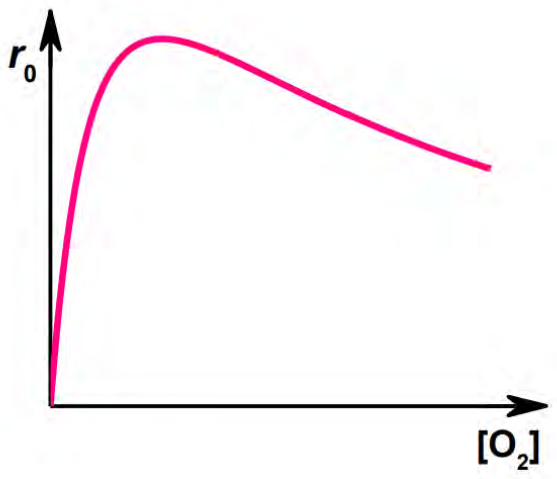
Für einige Katalysatoren verläuft die Oberflächenreaktion anstelle von (S3) über einen alternativen Weg:

$$\text{NO-Site} + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+5}} \text{Site} + \text{NO}_2\text{-Site} \qquad \text{(S5)}$$

$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{NO}\theta_O$$

Dieser Schritt ist auch geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion.

Ein Katalysator (CatY) wird für die Reaktion $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ verwendet. Wenn Temperatur und die NO Konzentration konstant sind, verändert sich die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration von O_2 wie folgt:



5.10 Kennzeichne mit einem Häkchen einen Mechanismus, der mit dieser Kurve übereinstimmt. 6.0 pt

(A) S3

(B) S5

(C) kann nicht bestimmt werden

Umwandlung von Stickoxiden

15% der Gesamtpunkte											
Aufgabe	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**Summe**
Punkte	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
Erreichte Punkte											

5.1 (4.0 pt)

$r_+ =$ _____

5.2 (4.0 pt)

$A_+ =$ _____, $E_{a^+} =$ _____

5.3 (2.0 pt)

$k_+(700\,\mathrm{K}) =$ _____ $\mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$

5.4 (4.0 pt)

$K_p^{\ominus}(600\,\mathrm{K}) =$ _____

5.5 (3.0 pt)

$\Delta_r U_m^{\ominus}$ = _____ kJ mol^{-1}

5.6 (8.0 pt)

r_- = _____, k_-(600 K) = _____

5.7 (4.0 pt)

$p_{\text{total}} =$ _____kPa

5.8 (6.0 pt)

θ_v = _____

5.9 (4.0 pt)

[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

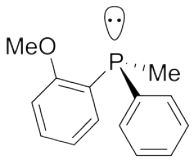
5.10 (6.0 pt)

[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C)

Aktivierende Phosphine

7% der Gesamtpunktzahl								
Aufgabe	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Summe
Punkte	3	6	8	5	6	3	5	**36**
erreichte Punkte								

Phosphine sind Phosphor-Analoga von Aminen. Sie besitzen ebenfalls ein freies Elektronenpaar am Phosphor-Atom und weisen daher Lewis-Basizität oder Nukleophilie auf. Im Gegensatz zu tertiären Aminen können chirale Phosphine wie **P1** mit drei verschiedenen Substituenten jedoch als einzelne Enantiomere isoliert werden. Chirale Phosphine werden häufig als chirale Liganden in der Übergangsmetallkatalyse verwendet.



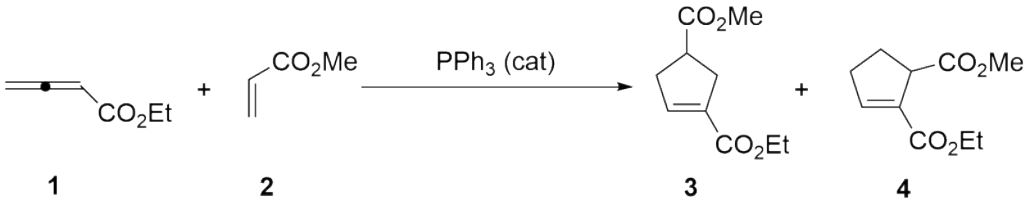
P1

$[\alpha]_D^{20}$ = +46

6.1	**Bestimme** die absolute Stereokonfiguration von **P1** mit der R/S-Symbolik.	3.0 pt

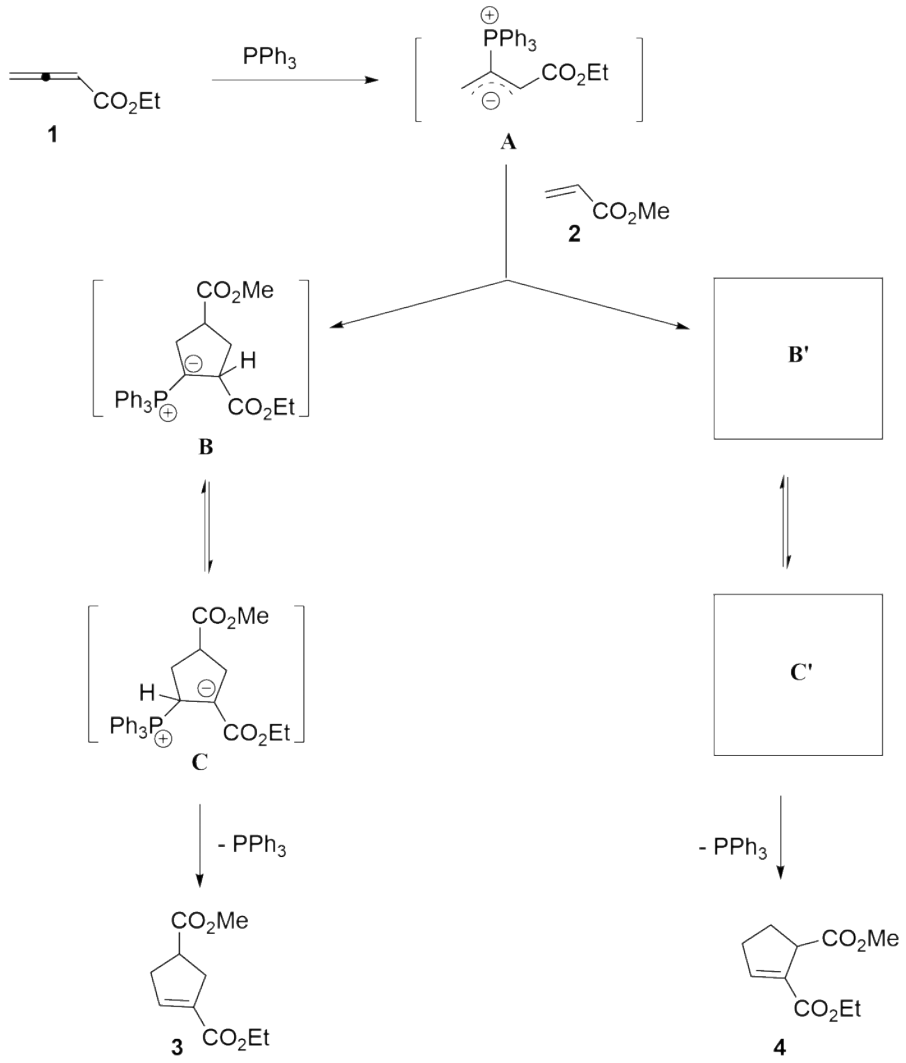
In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich die Organokatalyse rasant entwickelt und es wurden zahlreiche nukleophile phosphin-katalysierte Reaktionen entdeckt. Eine der berühmtesten phosphin-katalysierten Reaktionen ist die Lu-(3+2)-Cycloaddition, die erstmals von dem chinesischen Wissenschaftler Xiyan Lu entwickelt wurde. Unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator werden beispielsweise aus Ethyl-Allenoat **1** und Methylacrylat **2** die zwei Cyclopenten-Derivate **3** (Hauptprodukt) und **4** (Nebenprodukt) gebildet.

Lu (3+2) Cycloaddition:



Nach einem allgemein anerkannten Mechanismus handelt es sich bei der Lu-(3+2)-Reaktion um eine formale Cycloadditions-Reaktion. Zunächst findet eine nukleophile Addition des Katalysators Triphenylphosphin an Ethyl-Allenoat **1** statt. Dabei wird ein zwitterionisches Intermediat **A** gebildet. Dieses Intermediat cyclisiert anschließend auf zwei Wegen mit Methylacrylat **2**. Auf dem Weg, der zu Verbindung **3** führt, wandelt sich ein *in situ* erzeugtes Phosphor-Ylid-Intermediat **B** durch Protonentransfer reversibel in das Intermediat **C** um; **C** wird eliminiert, um das Hauptprodukt **3** zu liefern und den Phosphin-Katalysator freizusetzen. Auf dem Weg zu Verbindung **4** wird ein Phosphor-Ylid-Intermediat **B'** gebildet, das sich ebenfalls durch Protonentransfer reversibel in das Zwischenprodukt **C'** umwandelt; **C'** wird eliminiert, wobei das Nebenprodukt **4** entsteht und der Phosphin-Katalysator regeneriert wird.

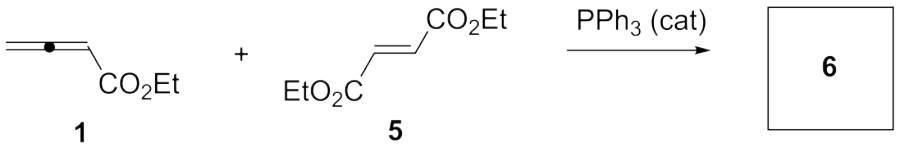
Mechanismus:



6.2	<u>Zeichne</u> die beiden Hauptresonanzstrukturen, aus denen sich das gezeigte Resonanzhybrid **A** zusammensetzt (die Beteiligung der Estergruppe und die Stereochemie werden nicht berücksichtigt).	6.0 pt

6.3	<u>Zeichne</u> die Strukturformeln der Intermediate **B'** und **C'** (Stereochemie wird nicht berücksichtigt).	8.0 pt

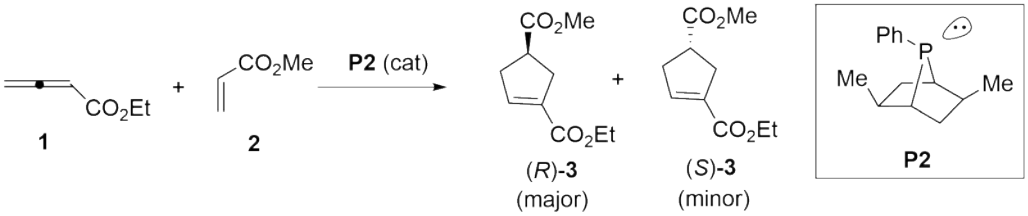
Unter ähnlichen Bedingungen liefern Ethyl-Allenoat **1** und Diethylfumarat **5** das entsprechende Cycloadditionsprodukt **6**.



6.4	<u>Zeichne</u> die Strukturformel von Verbindung **6** (Stereochemie wird nicht berücksichtigt).	5.0 pt

Asymmetrische Lu-(3+2)-Cycloadditionsreaktionen lassen sich leicht mit chiralen Phosphinkatalysatoren durchführen. Unter der Katalyse eines chiralen bicyclischen Phosphins **P2** lieferten Ethyl-Allenoat **1** und Methylacrylat **2** ein enantiomeren-angereichertes Cycloadditionsprodukt **3** mit 80% ee (Enantiomeren-Überschuss).

Asymmetrische Lu (3+2)- Cycloaddition:



Berechnung des ee (Enantiomeren-Überschuss):

$$\mathrm{ee} = \frac{n_{\mathrm{major}} - n_{\mathrm{minor}}}{n_{\mathrm{major}} + n_{\mathrm{minor}}} \times 100\%$$

n_{major} = Menge des Enantiomers im Überschuss (major)

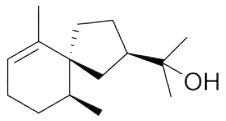
n_{minor} = Menge des Enantiomers im Unterschuss (minor)

6.5	<u>Kennzeichne</u> die Chiralitätszentren im chiralen Phosphin P2 mit Sternchen. (Hinweis: Für jedes falsche gesetzte Sternchen werden Punkte abgezogen bis 0 Punkte erreicht sind)	6.0 pt

6.6	<u>Gib</u> das Verhältnis $n_{\mathrm{major}}/n_{\mathrm{minor}}$ für Produkt **3** <u>an</u>.	3.0 pt

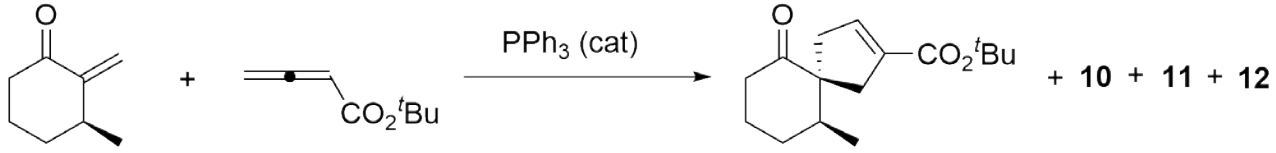
Die Lu-(3+2)-Cycloaddition-Reaktion kann vielseitig in der organischen Synthese genutzt werden. So wurde sie beispielsweise erfolgreich zur Synthese von (-)-Hinesol, einem wichtigen Bestandteil des chinesi-

schen Heilkrauts Chang Zhu (*Atractylodes lancea var Chinensis*), eingesetzt. Unter Verwendung von PPh_3 als Katalysator cyclisierte ein chirales Cyclohexanon **7** mit *tert*-Butyl-Allenoat **8**, wobei ein Hauptprodukt **9** und drei Nebenprodukte **10**, **11** und **12** erhalten wurden. Die Nebenprodukte **10**-**12** sind alle Isomere von **9**. Verbindung **9** konnte in einem mehrstufigen Verfahren leicht in (-)-Hinesol umgewandelt werden.

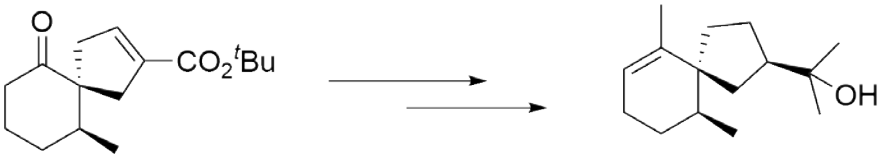


(−)-hinesol

Chang Zhu

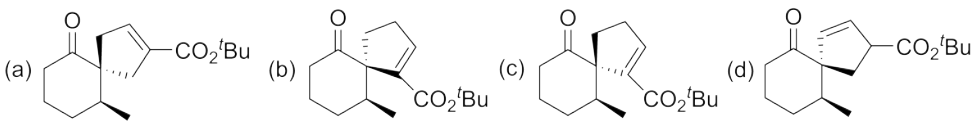


7 **8** **9**



9 (−)-hinesol

6.7 <u>Kennzeichne</u> mit einem Häkchen diejenige Verbindung, die **nicht** zu den Nebenprodukten **10**-**12** gehört. 5.0 pt



Aktivierende Phosphine

7% der Gesamtpunktzahl								
Aufgabe	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	**Summe**
Punkte	3	6	8	5	6	3	5	**36**
erreichte Punkte								

6.1 (3.0 pt)

_____

6.2 (6.0 pt)

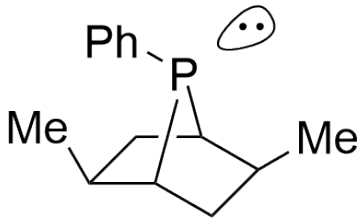
6.3 (8.0 pt)

B' (4.0 pt)	**C'** (4.0 pt)

6.4 (5.0 pt)

6

6.5 (6.0 pt)



P2

6.6 (3.0 pt)

_____

6.7 (5.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

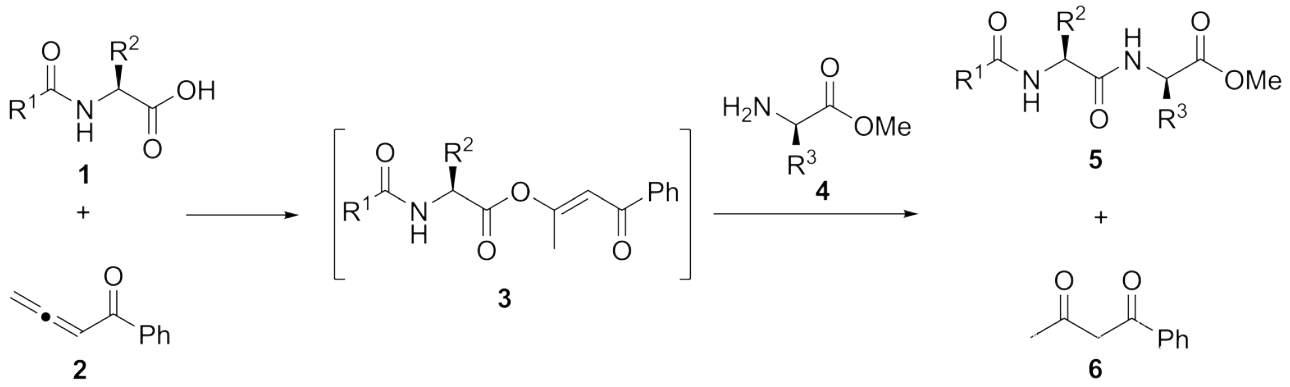
Organische Moleküle des Lebens

9% der Gesamtpunkte				
Aufgabe	7.1	7.2	7.3	**Summe**
Punkte	12	8	12	**32**
erreichte Punkte				

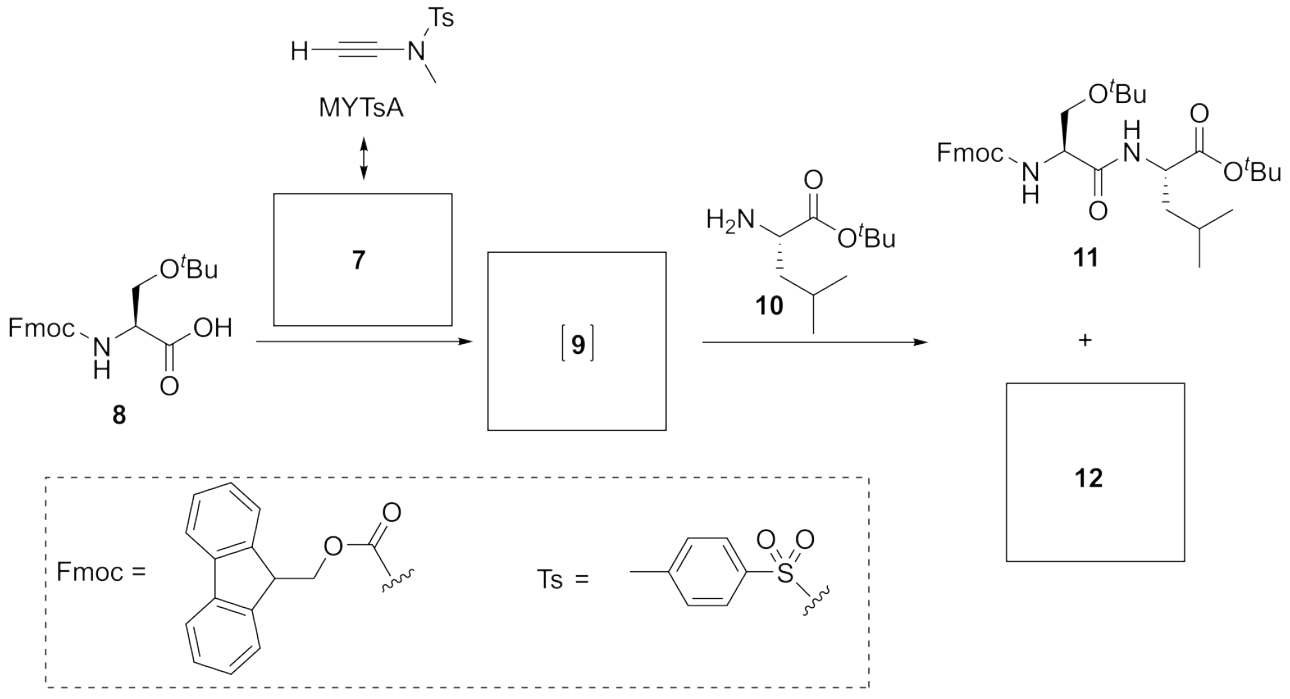
Die Synthese von komplexen Peptiden und Proteinen ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Am 17. September 1965 synthetisierten chinesische Wissenschaftler erstmalig kristallines Rinderinsulin. Dies war ein entscheidender Schritt auf dem Weg zur Erforschung des Geheimnisses des Lebens und eröffnete die Ära der Proteinsynthese.

Briefmarke zum 50. Jahrestag (2015) der ersten Synthese von kristallinem Rinderinsulin

Die Kopplung von Carboxy- mit Amino-Gruppen zur Bildung einer Amidbindung ist die elementarste Reaktion bei der Synthese von Peptiden und Proteinen. Es wurde berichtet, dass Allenon **2** in der Lage ist, die Carbonsäure **1** unter milden Reaktionsbedingungen zu aktivieren und das Intermediat **3** zu bilden. Intermediat **3** reagiert dann mit dem Amin **4** und bildet mit hoher Ausbeute das Amid **5** sowie das Nebenprodukt **6**.



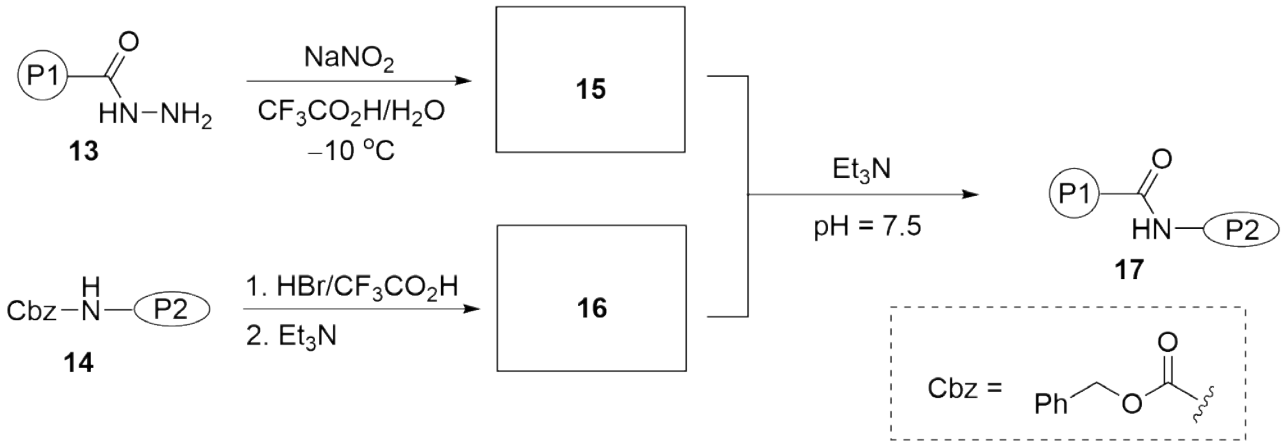
N-Ethinyl-N-methyl-p-toluensulfonamid (MYTsA) kann mit seiner Hauptresonanzstruktur **7** (die Beteiligung der Ts-Gruppe wird nicht berücksichtigt) eine Carbonsäure auf die gleiche Weise aktivieren wie Allenon **2**.



7.1	<u>Zeichne</u> die Strukturen von **7**, Intermediat **9** und von Verbindung **12** unter Berücksichtigung der Stereochemie aller Stereozentren.	12.0 pt

Mit zunehmender Länge der Peptidkette wird die Bildung von Amidbindungen immer schwieriger und herkömmliche Kondensationsmethoden sind bei der Proteinsynthese nicht anwendbar. Bei der ersten Synthese von kristallinem Rinderinsulin wurde eine Methode entwickelt, die auf der Chemie des Acyl-

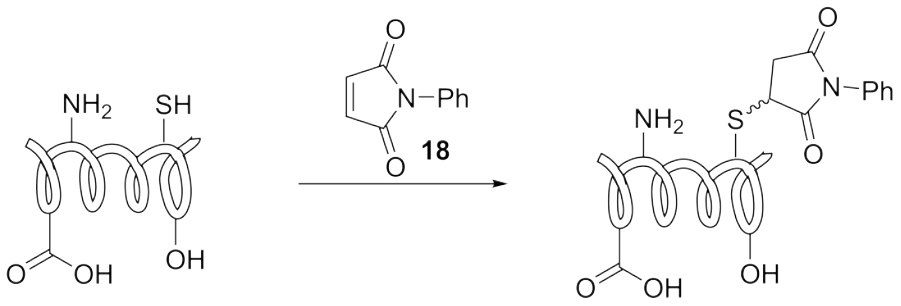
hydrazins **13** basiert, um die schwierige Amidkopplung zwischen zwei Peptiden zu erreichen. Wie die folgenden Gleichungen zeigen, reagiert Verbindung **15** in Gegenwart von Triethylamin mit **16**.



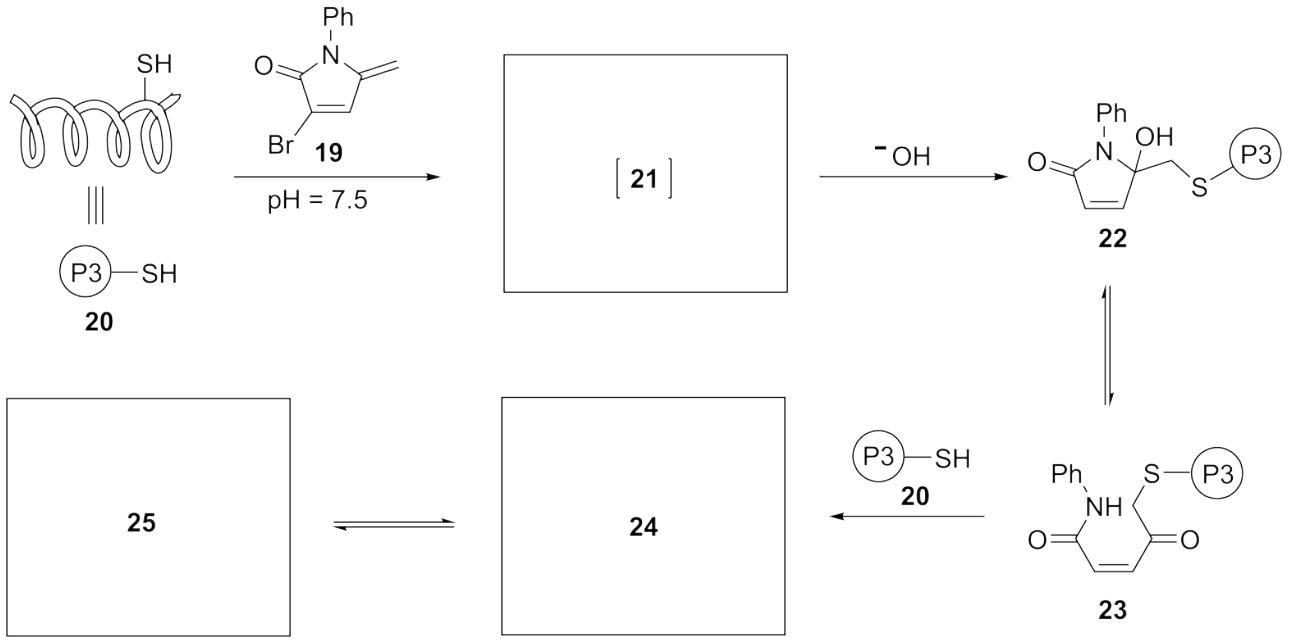
Hinweis: P1, P2 = Peptide

7.2	<u>Zeichne</u> die Strukturen der Verbindungen **15** und **16**.	8.0 pt

Neben der *de-novo* Synthese können Wissenschafter auch existierende Proteine verändern. Obwohl es auf der Oberfläche von Proteinen mehrere reaktive Stellen gibt, wie z. B. Amino-Gruppen, Thiol-Gruppen und Carboxy-Gruppen, sind die Thiolgruppen am nukleophilsten und daher die bevorzugte Stelle, an der das Protein mit elektrophilen Reagenzien wie N-Phenylmaleimid **18** *via* Michael-Addition reagiert.



Das Reagenz **19** reagiert unter milden basischen Bedingungen (*pH* = 7.5) mit der Thiolgruppe des Proteins **20** unter Bildung eines neutralen Intermediats **21**. Dieses Intermediat **21** wird von einem Hydroxid-Ion angegriffen und ergibt Verbindung **22**. Verbindung **22** steht mit der acyclischen Form **23** im Gleichgewicht und kann anschließend mit einem anderen Protein **20** reagieren. Das resultierende Hauptprodukt kann, ähnlich wie beim Gleichgewicht zwischen **22** und **23**, entweder in der acyclischen Form **24** oder in der cyclischen Form **25** vorliegen.



7.3 **Zeichne** die Strukturen des Intermediats **21** sowie der Verbindungen **24** und **25**. 12.0 pt
Die Stereochemie wird nicht berücksichtigt.

Organische Moleküle des Lebens

9% der Geamtpunkte				
Aufgabe	7.1	7.2	7.3	**Summe**
Punkte	12	8	12	**32**
erreichte Punkte				

7.1 (12.0 pt)

7 (4.0 pt)	**9** (4.0 pt)	**12** (4.0 pt)

7.2 (8.0 pt)

15 (4.0 pt)	**16** (4.0 pt)

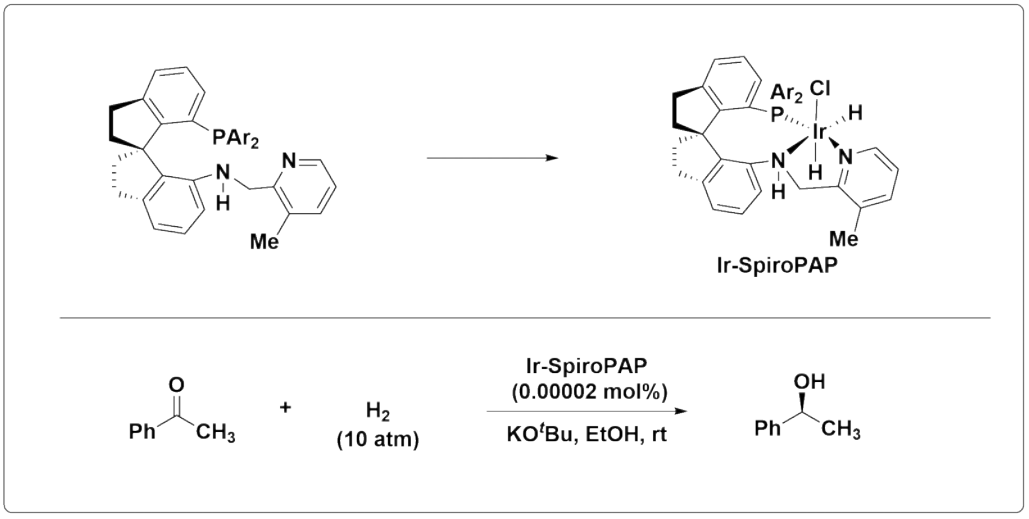
7.3 (12.0 pt)

21 (4.0 pt)	**24** (4.0 pt)	**25** (4.0 pt)

Ein erstaunlicher chiraler Spiro-Katalysator

10% der Gesamtpunktzahl									
Aufgabe	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Summe**
Punkte	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
erreichte Punkte									

Chirale Verbindungen sind wichtig für die menschliche Gesundheit. So sind mehr als 50 % der derzeit klinisch eingesetzten Arzneimittel einzelne Enantiomere von chiralen Molekülen. Die Synthese chiraler Moleküle in enantiomeren-angereicherter Form ist jedoch eine große Herausforderung. Das Team von Professor Qilin Zhou an der Nankai-Universität in China hat eine Reihe von chiralen Spirokatalysatoren mit hoher Aktivität entwickelt, die die Effizienz der asymmetrischen Synthese auf ein neues Niveau heben und in der pharmazeutischen Industrie weit verbreitet sind. Diese Katalysatoren erreichen bis zu 99,9 % ee und können bis zu 0,00002 Mol-% verwendet werden. Diese Forschungsarbeit wurde im Jahre 2019 mit dem ersten Preis des National Natural Science Award von China ausgezeichnet.

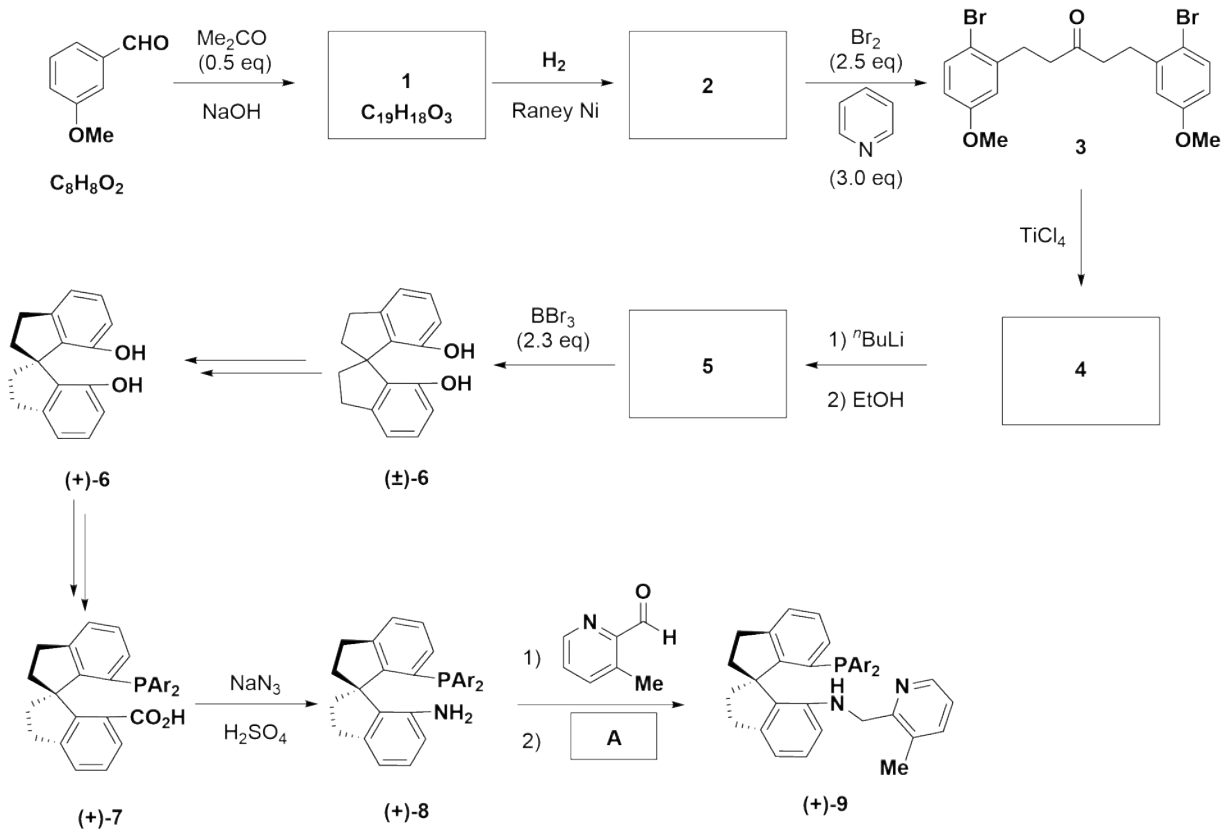


Hinweis:

Ar = 3, 5-$(^t\mathrm{Bu})_2\mathrm{C_6H_3}$

Teil A

Der Syntheseweg für den chiralen Liganden SpiroPAP ist im folgenden Schema dargestellt



Hinweis:

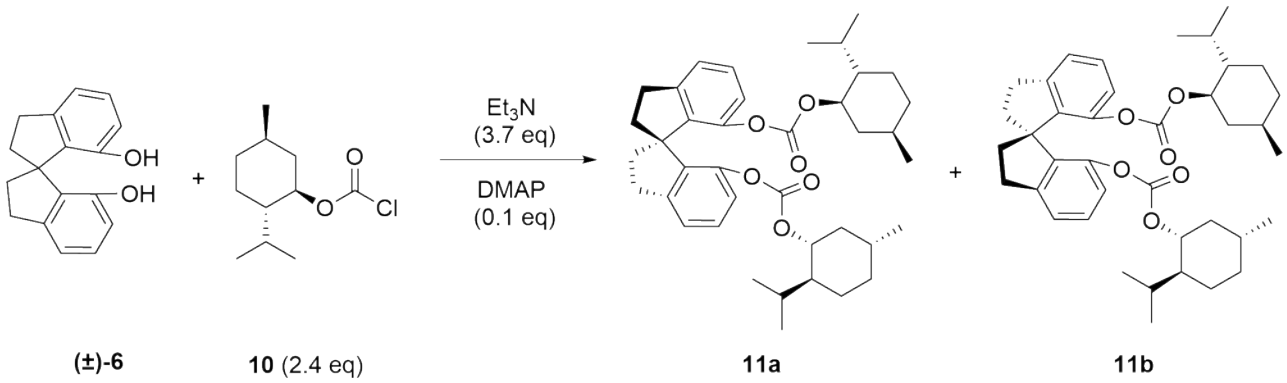
eq = equivalent (Äquivalent)

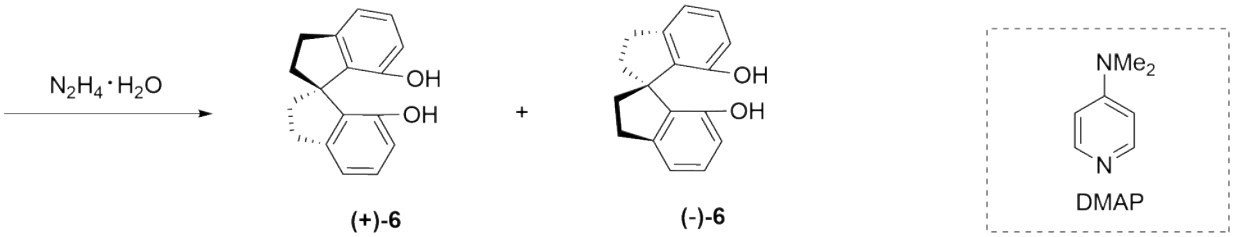
Ar = 3, 5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

8.1	<u>Zeichne</u> die Strukturen von **1**, **2**, **4** und **5**. (Die Stereochemie wird nicht berücksichtigt).	16.0 pt

8.2	<u>Kennzeichne</u> mit einem Häkchen, welches der folgenden Reagenzien für **A nicht** für die Umwandlung von **8** in **9** verwendet werden kann?	2.0 pt

Die racemische Spiro-Verbindung **6** reagiert mit (-)-Menthylchlorameisensäureester (**10**) unter Bildung der Verbindungen **11a** und **11b**. Diese können durch Säulenchromatographie getrennt werden, gefolgt von einer Hydrazinolyse, um optisch reines (+)-**6** und (-)-**6** zu erhalten.





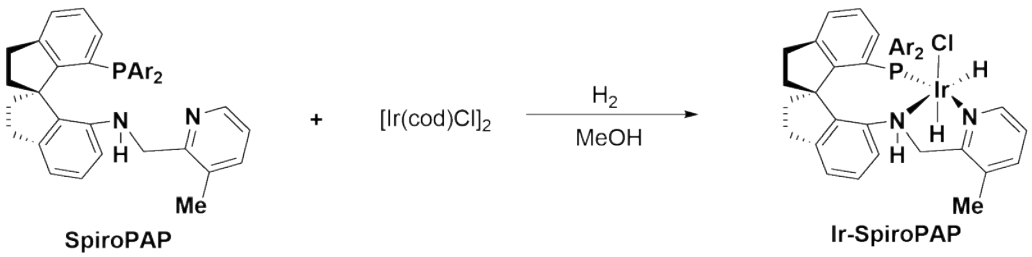
Hinweis:

eq = equivalent (Äquivalent)

8.3	<u>Kennzeichne</u> durch ein Häkchen die richtige Aussage.	2.0 pt

Teil B

Ir-SpiroPAP wurde durch die Reaktion von SpiroPAP mit $[Ir(cod)Cl]_2$ (cod ist Cycloocta-1,5-dien) in MeOH unter Wasserstoffatmosphäre hergestellt, wie unten dargestellt.



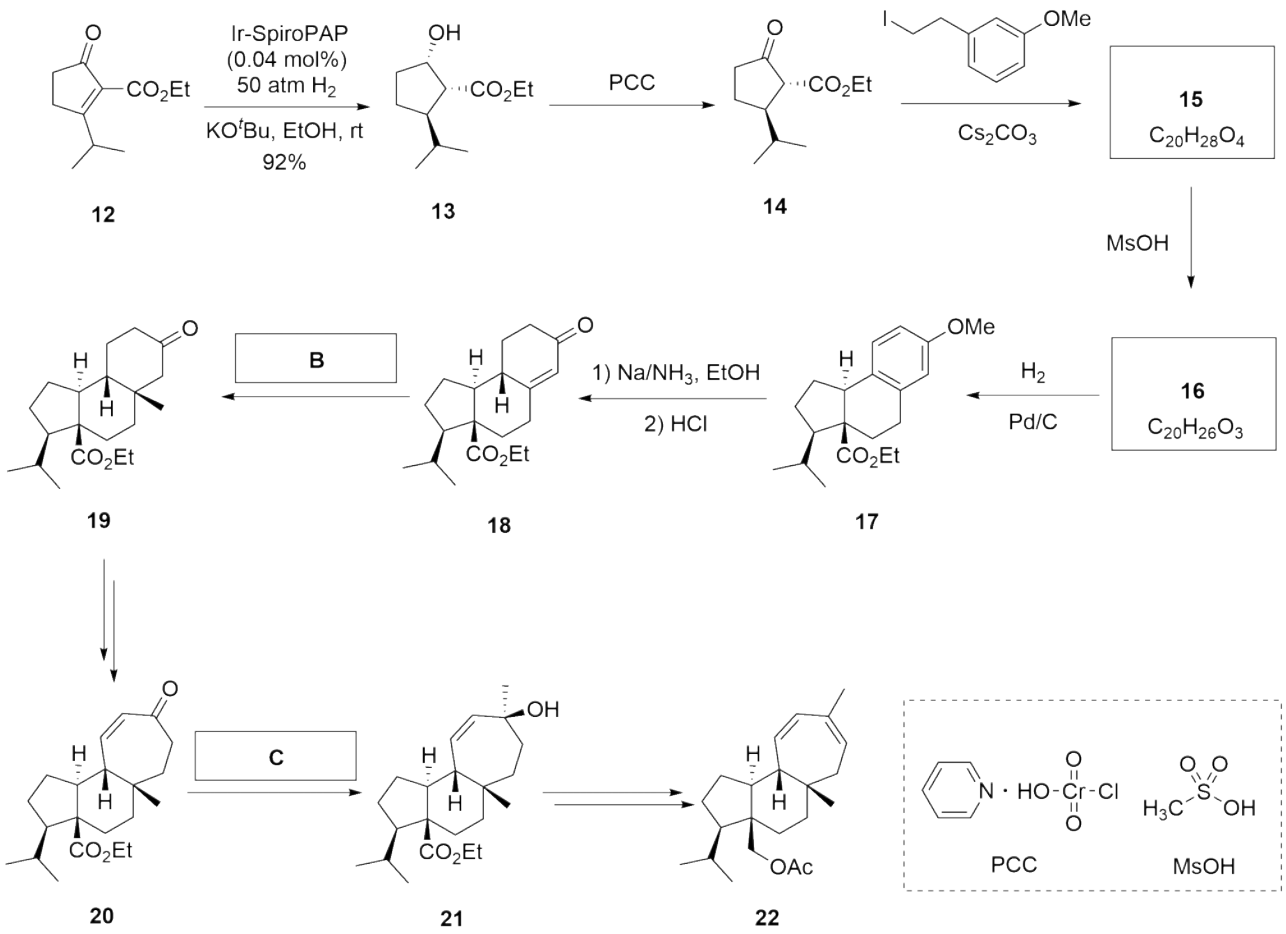
Hinweis:

Ar = 3, 5-$(^{t}Bu)_2C_6H_3$

8.4	**Gib** die Oxidationszahl von Ir im Katalysator Ir-SpiroPAP **an**.	2.0 pt

8.5	**Gib** die Anzahl der Valenzelektronen der d-Orbitale des Metalls Ir im Katalysator Ir-SpiroPAP **an**.	2.0 pt

Der chirale Spirokatalysator Ir-SpiroPAP wurde für die asymmetrische Totalsynthese des Diterpens **22** vom Mulinan-Typ verwendet (siehe unten).



8.6	**Zeichne** die Strukturen von **15** und **16** unter Berücksichtigung der entsprechenden Stereochemie.	8.0 pt

8.7	**Kennzeichne** durch ein Häkchen, welches der folgenden Reagenzien für **B** am geeignetsten ist.	2.0 pt

8.8	<u>Kennzeichne</u> durch ein Häkchen, welches der folgenden Reagenzien für **B** am geeignetsten ist.	2.0 pt

Ein erstaunlicher chiraler Spiro-Katalysator

10% der Gesamtpunktzahl									
Aufgabe	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Summe**
Punkte	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
erreichte Punkte									

Teil A

8.1 (16.0 pt)

1(4.0 pt)	**2**(4.0 pt)
4(4.0 pt)	**5**(4.0 pt)

8.2 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

8.3 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

Part B

8.4 (2.0 pt)

_____

8.5 (2.0 pt)

_____

8.6 (8.0 pt)

15(4.0 pt)	**16**(4.0 pt)

8.7 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

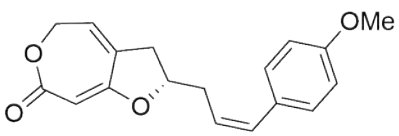
8.8 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

Totalsynthese von Capitulacton

9% der Gesamtpunktzahl					
Aufgabe	9.1	9.2	9.3	9.4	**Summe**
Punkte	24	2	16	2	**44**
erreichte Punkte					

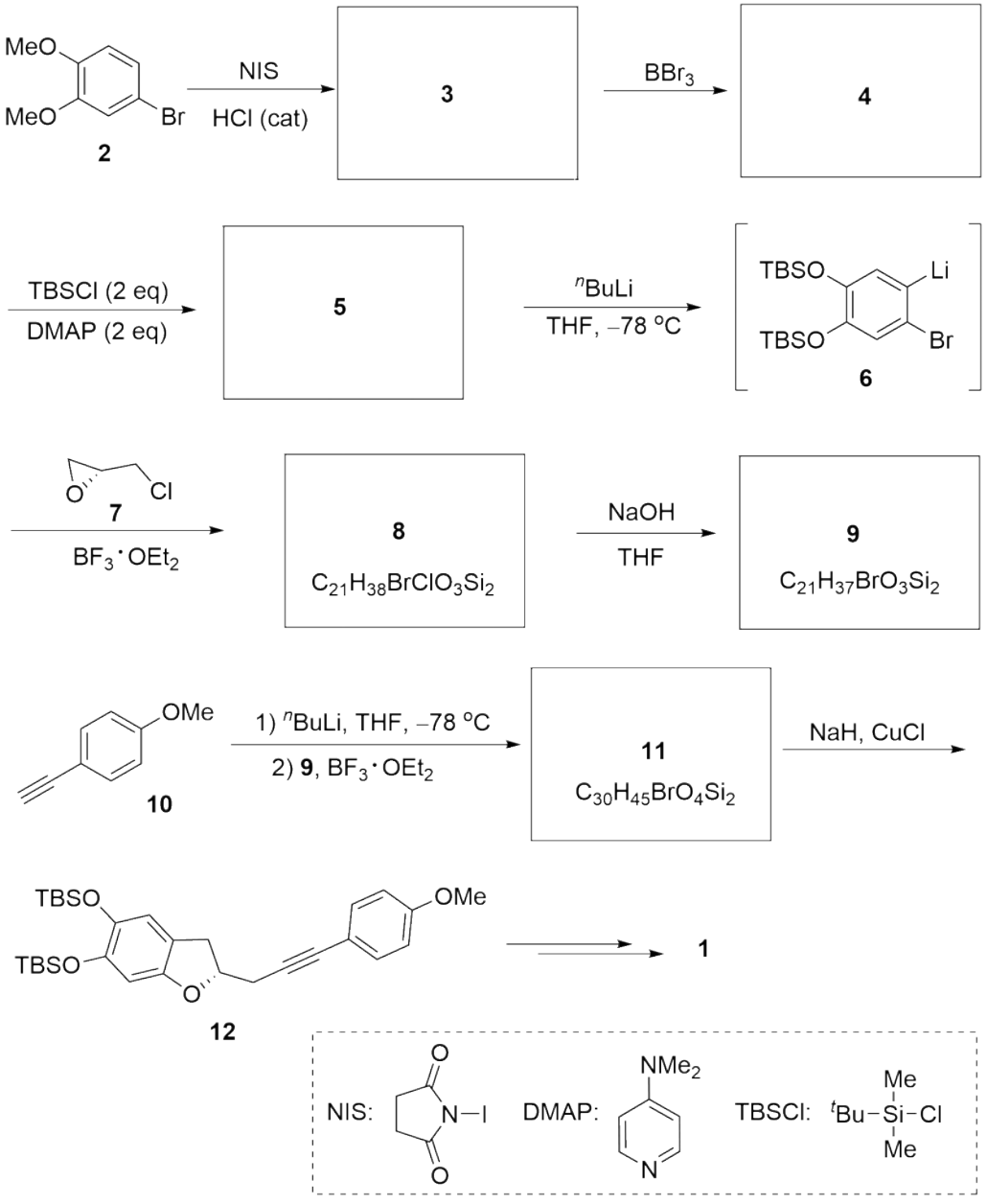
Die Pflanze *Curculigo capitulata* wächst in Südchina und wird seit langem in der traditionellen chinesischen Kräutermedizin zur Behandlung vieler Krankheiten verwendet. Capitulacton (**1**) wurde aus den Wurzeln von *Curculigo capitulata* isoliert. Seine Struktur samt absoluter Konfiguration wurde durch eine Kombination aus spektroskopischen Daten und Totalsynthese eindeutig bestimmt.

Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Die Totalsynthese von **1** begann mit der Iodierung von handelsüblichem 4-Bromoveratrol **2** über ein Schlüsselintermediat **12**, wie im folgenden Schema dargestellt.



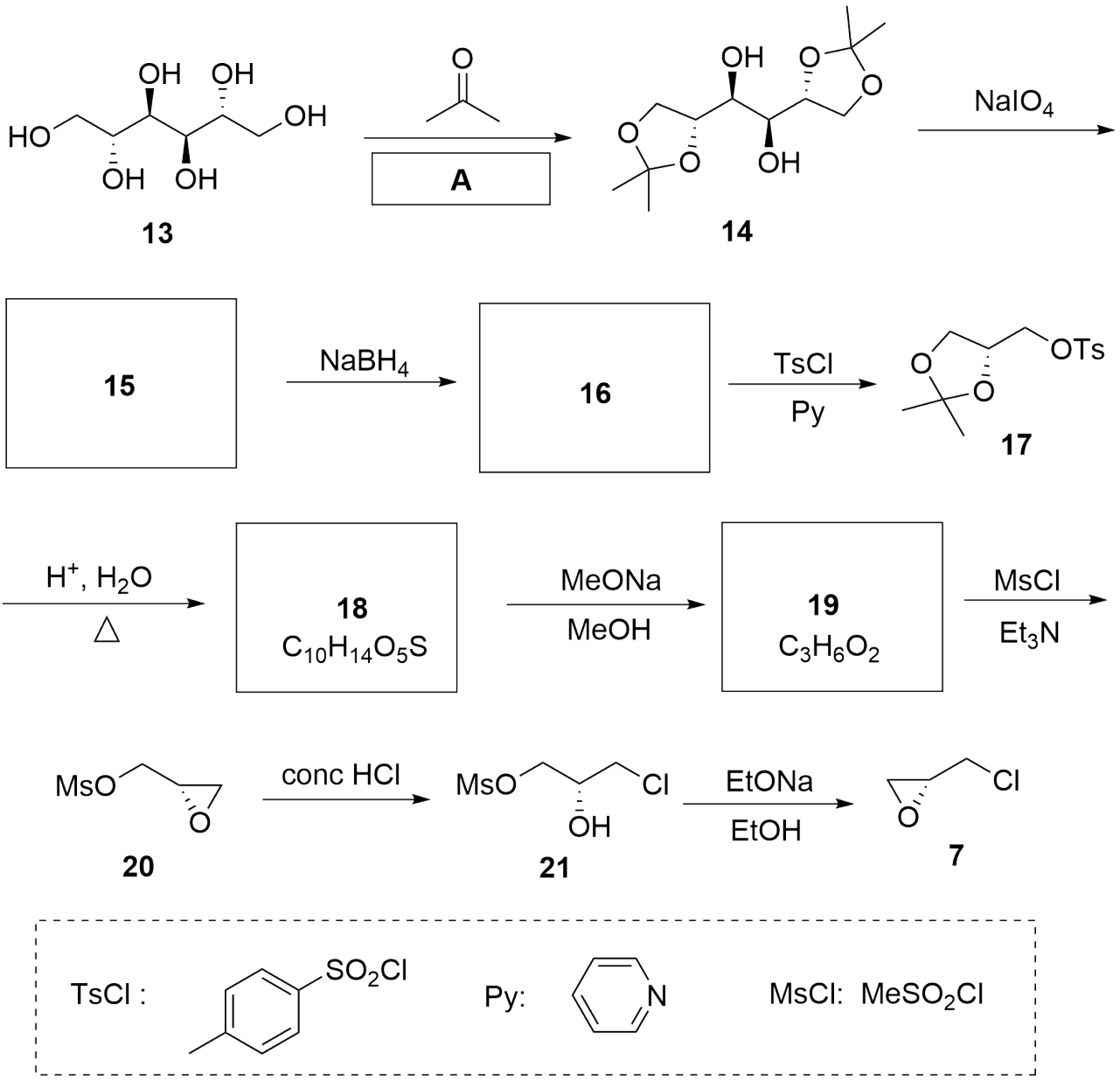
Note:

cat = catalyst (Katalysator)

eq = equivalent (Äquivalent)

9.1	**Zeichne** die Strukturen der Verbindungen **3**-**5**, **8**, **9** und **11** unter Berücksichtigung der Stereochemie aller Stereozentren.	24.0 pt

(*R*)-Epichlorhydrin (**7**) wurde aus (+)-Mannitol (**13**) wie nachstehend gezeigt hergestellt.



Hinweis:

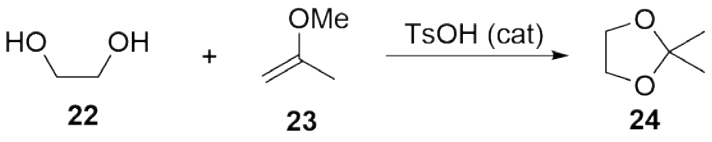
eq = equivalent (Äquivalent)

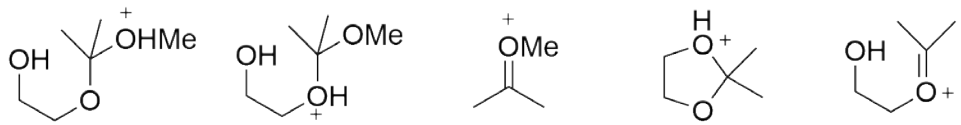
conc = concentrated (konzentriert)

9.2	**Kennzeichne** mit einem Häkchen diejenige Bedingung, die am besten für **A** geeignet ist. (a) Pyridin (b) 5% KOH/H_2O (c) 1% HCl/H_2O (d) wasserfreies $ZnCl_2$	2.0 pt

9.3	**Zeichne** die Strukturen der Zwischenprodukte **15**, **16**, **18** und **19** unter Berücksichtigung der Stereochemie aller Stereozentren.	16.0 pt

Das Diketal **14** kann auch durch Behandlung von (+)-Mannitol (**13**) mit 2-Methoxypropen (**23**) in Gegenwart einer katalytischen Menge Toluolsulfonsäure (TsOH) in wasserfreiem Toluol hergestellt werden. Die Modellreaktion ist unten dargestellt.





9.4	Der vorgeschlagene Mechanismus für diese Reaktion beinhaltet die oben gezeigten Schlüsselintermediate (**I-V**). **Kennzeichne** mit einem Häkchen die richtige Reihenfolge für die Bildung der Schlüsselintermediate während des Reaktionsverlaufes. (a) **I, II, III, IV, V** (b) **III, II, I, V, IV** (c) **III, I, II, IV, V** (d) **III, I, II, V, IV**	2.0 pt

Totalsynthese von Capitulacton

9% der Gesamtpunktzahl					
Aufgabe	9.1	9.2	9.3	9.4	**Gesamt**
Punkte	24	2	16	2	**44**
erreichte Punkte					

9.1 (24.0 pt)

3 (4.0 pt)	**4** (4.0 pt)
5 (4.0 pt)	**8** (4.0 pt)

9.1 (cont.)

9 (4.0 pt)	**11** (4.0 pt)

9.2 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

9.3 (16.0 pt)

15 (4.0 pt)	**16** (4.0 pt)
18 (4.0 pt)	**19** (4.0 pt)

9.4 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

G0-1

English (Official)

International Chemistry Olympiad 2022 Tianjin, China

54th IChO2022 Tianjin, China

10th July –18th July, 2022

https://icho2022.cn/

CHANGE CREATION FUSION

54th IChO2022

International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

G0-2

English (Official)

General Instruction

- This examination has **9 problems**.
- Use only a pen and non-programmable calculator.
- You have **5 hours** to complete the exam.
- **Begin** only when the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate boxes with a pen on the **answer sheets**. Use the back of the exam sheets if you need scratch paper. Remember that the content of the answer boxes will be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the **STOP** command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your exam.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.
- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc.), raise hand and wait until an invigilator arrives.
- **For questions where you are asked to choose from a collection of choices, indicate your answer with a ✓ in the [ ] before your choice.** An example is provided below:

  (Suppose you wish to choose (A) out of (A), (B), (C) and (D).)

  [✓] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

No	Title	Total Points	% of Total
1	Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19	14	9
2	Chromium in Ancient and Modern Times	21	11
3	Capture and Transformation of Carbon Dioxide	42	14
4	A New Journey for Ancient Sulfur	45	16
5	Interconversion among Nitrogen Oxides	45	15
6	Enabling Phosphines	36	7
7	Organic Molecules in Life	32	9
8	Amazing Chiral Spiro Catalyst	36	10
9	Total Synthesis of Capitulactone	44	9
	Total		100

Physical Constants and Equations

Avogadro constant:	$N_A = 6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
Universal gas constant:	$R = 8.31446\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
Standard pressure:	$p^\ominus = 1\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$
Standard atmospheric pressure:	$p_{\mathrm{atm}} = 1\,\mathrm{atm} = 1.01325\,\mathrm{bar} = 1.01325 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$
Zero of the Celsius scale:	$273.15\ \mathrm{K}$
Faraday constant:	$F = 9.6485 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
Planck's constant:	$h = 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
Mass of electron:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
Speed of light:	$c = 2.998 \times 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
pi:	$\pi = 3.141592653589793$

Energy of a photon:	$E = hc/\lambda$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
The first law of thermodynamics:	$\Delta U = Q + W$
Enthalpy H:	$H = U + pV$
The change of entropy:	$\Delta S = Q_{\mathrm{rev}}/T$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT\ln K^\ominus$
	$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus_{\mathrm{cell}}$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT\ln Q$
Reaction quotient:	
For a reaction $\mathrm{a[A] + b[B] \rightleftharpoons c[C] + d[D]}$	$Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$
Nernst equation:	$E = E^\ominus - \dfrac{RT}{nF}\ln\dfrac{c_{\mathrm{red}}}{c_{\mathrm{ox}}}$
Langmuir isotherm equation:	$\theta = aP/(1+aP)$
Arrhenius equation:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Integrated rate law:	
Zero order:	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$
First order:	$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$
Second order:	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt$

Half-life time for a first order process:	$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1}$
Half-life time for a second order process ($A + A \longrightarrow B$):	$t_{1/2} = \dfrac{1}{k[A]_0}$
Lambert–Beer equation:	$A = \varepsilon l C$
Electric work:	$W = UIt = UQ$
Quantity of electric charge:	$Q = It$
Volume of a sphere:	$V = \dfrac{4}{3}\pi r^3$
Surface area of a sphere:	$S = 4\pi r^2$

G0-6

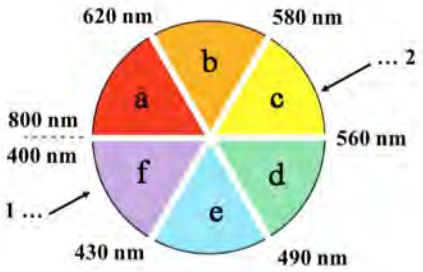
English (Official)

Periodic Table

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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	38 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 -

The Color Wheel



a: red b: orange c: yellow d: green e: blue f: violet
1: If a substance absorbs here 2: it appears as this color.

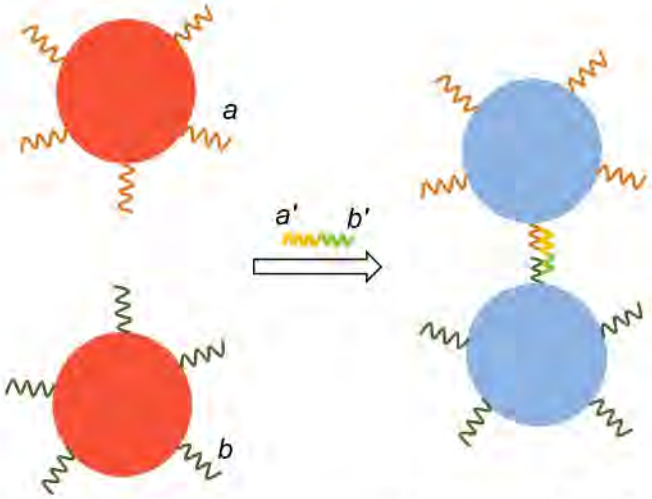
Figure 0.1

Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19

9% of the total						
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**Total**
Points	1	1	4	4	4	**14**
Score						

Fast and simple methods for early detection of COVID-19 are urgently needed. Gold nanoparticles-aided detection is one of the promising methods. Gold nanoparticles are widely used as a visible readout for test strips due to their high molar extinction coefficients (molar absorptivity). The color appearance of gold nanoparticles is closely associated with their sizes and dispersity. Generally, the larger the gold nanoparticles, the more reddish the color is. Once the nanoparticles are aggregated, the color shifts from red to blue.

When the surface of gold nanoparticles is modified with two kinds of single-stranded nucleic acid fragments *a* and *b*, the gold nanoparticles would aggregate in the presence of the target nucleic acid (*a*' *b*'), causing the color change of the solution from red to blue in several minutes (as indicated below). Based on this principle, the target nucleic acids collected from the coronavirus in a sample can be detected.



1.1 **Indicate** the absorption band region of the dispersed gold nanoparticles with an appropriate letter (a-f in the color wheel of **Figure 0.1** in **General Instructions**) 1.0 pt

1.2	**Indicate** the change in the absorption spectrum of the gold nanoparticles once they are aggregated. Compared to the absorption wavelength of the dispersed gold nanoparticles, the wavelength of the aggregated nanoparticles (a) becomes longer (b) becomes shorter (c) does not change	1.0 pt

Gold nanoparticles are composed of gold atoms that are closely packed as solid gold (density $\rho = 19.3\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$).

1.3	**Calculate** how many gold atoms (N) are there in a spherical gold nanoparticle with a **diameter** of 30.0 nm.	4.0 pt

The synthesis of gold nanoparticles depends on the redox reaction between hydrogen tetrachloroaurate(III) ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, $M_W = 394$) and reducing substances (such as sodium citrate). 5.2 mg of $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ was completely converted into uniform spherical gold nanoparticles with a diameter of 30.0 nm in a 100.0 mL reaction solution. The absorbance of the resulting red solution was 0.800 measured at 530 nm by a UV-Vis spectrometer.

1.4	**Calculate** the molar extinction coefficient (molar absorptivity) of the resulting gold nanoparticles solution at 530 nm per mol of gold nanoparticles. The optical path of the cuvette used is 1 cm. If you failed to get the number of gold atoms (N) in **1.3** , use $N = 1.00 \times 10^5$.	4.0 pt

The standard addition method was used for colorimetric detection of the target nucleic acid. The original throat swab sample was collected and divided equally into two portions. After addition of the probe solutions and water (as indicated below), the absorbance of the two resulting solutions was measured at 600 nm separately.

No.	Volume of throat swab sample (mL)	Volume of solution of gold nanoparticles modified with nucleic acid fragments (mL)	Volume of standard solution containing 2.0 μg mL^{-1} target nucleic acid (mL)	Volume of water (mL)	Absorbance
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5	**Calculate** the concentration of the viral nucleic acids in the original throat swab sample.	4.0 pt

Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19

9% of the total						
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**Total**
Points	1	1	4	4	4	**14**
Score						

1.1 (1.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d) [ ] (e) [ ] (f)

1.2 (1.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c)

1.3 (4.0 pt)

$N =$ _____

1.4 (4.0 pt)

$\varepsilon =$ _____ $L\,mol^{-1}\,cm^{-1}$

1.5 (4.0 pt)

$C_X =$ _____ $\mu g\,mL^{-1}$

54th IChO2022

Q2-1

English (Official)

Chromium in Ancient and Modern Times

11% of the total										
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	**Total**
Points	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
Score										

(The photo is from the website of Palace Museum)

Black glazed porcelain is a special Chinese porcelain and was popular in the Tang and Song dynasties (ca. 1000 years ago). The ceramic ware contained iron oxides as the main color rendering agent, which was mixed with other transition metal oxides to exhibit different color appearance such as auburn, dark brown or black. Currently, the black glazed porcelain is still popular in China.

The typical black glaze is composed of Fe-containing oxides with a spinel structure. Spinel oxides have the general formula AB_2O_4 and the structure consists of a cubic close packing array of O^{2-} ions in which the **A** cations occupy one-eighth of the tetrahedral vacancies and the **B** cations occupy half of the octahedral vacancies, as shown in **Figure 2.1**(a) for a unit cell.

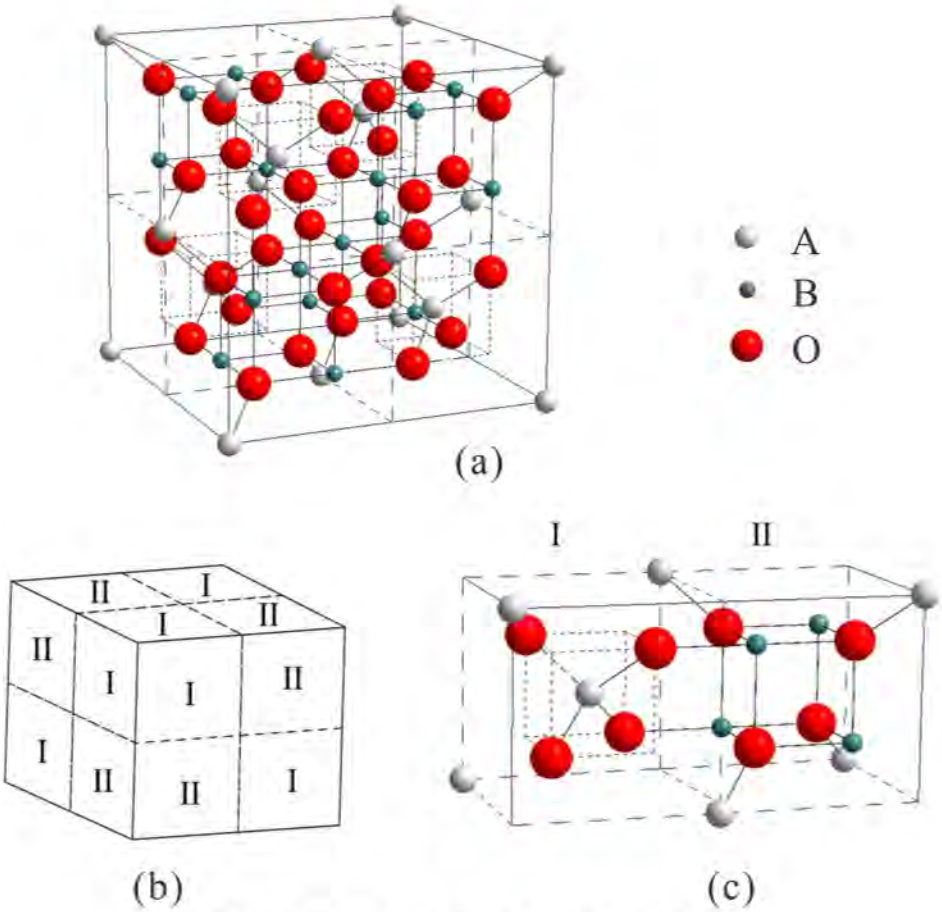


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

The cubic unit cell of a spinel structure can be divided into 8 cubic subunits, and the dashed lines represent the internal edges of the subunits. 4 of the subunits belong to type I, and the other 4 subunits are type II (**Figure 2.1**(b)). The details of adjacent subunits of type I and type II are shown in **Figure 2.1**(c).

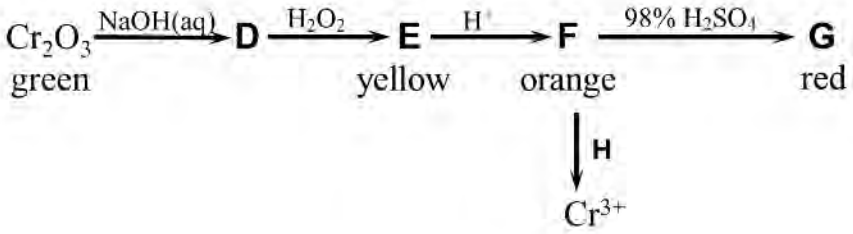
2.1	**How many** cations of type **A** and **B** are there in a unit cell?	2.0 pt

The black ceramic glaze with spinel structure can be produced by roasting Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in a certain proportion in a reducing atmosphere (**reaction (I)**). When Fe_2O_3 and Cr_2O_3 are reacted with the mass ratio of 63.6 : 36.4, they completely transform into a pure stoichiometric compound. The product has a spinel structure, in which the tetrahedral **A** sites are occupied by iron cations only.

2.2	In **reaction (I)**, **which element** is reduced?	1.0 pt

2.3	**Calculate** the numbers of Fe^{3+} and Cr^{3+} in the **B** sites of one unit cell.	6.0 pt

Besides doping in black ceramic glaze, chromium-containing pigments are used in painting and printing due to the abundant color originating from chromium with different oxidation states, such as +2, +3 and +6. The pigment, chrome green (Cr_2O_3) can be converted into a series of other compounds (**D**-**G**) in the following process, where **E**, **F**, **G** are yellow, orange and red respectively.



2.4	**Write** the chemical formula of **E**.	1.0 pt

2.5	**Write** the reaction equation of **F** $\longrightarrow$ **G**.	2.0 pt

2.6	**Choose** the agent which could be **H**. (A) $FeSO_4$ (B) $FeCl_3$ (C) $ZnSO_4$ (D) $CuSO_4$	1.0 pt

The variable valence of chromium is not only important for the production of pigments, but also useful for catalysis. For example, a typical Phillips catalyst for the polymerization of ethylene consists of chromium oxide species grafted onto a porous support material such as amorphous silica. The tetra-coordinated Cr(VI) specie is the core in the pre-catalyst (**1**), which is proposed to be reduced quickly into a six-coordinated Cr(II) specie (**2**) by the ethylene molecules at the beginning. **2** is proposed to further catalyze polymerization of ethylene molecules.

2.7 The reaction of **1** with ethylene can be traced by UV–vis spectra, which show the light absorption of **1** at 21500 cm^{-1} and the light absorption of **2** at 16700 cm^{-1} in the visible region, respectively. **Choose** the appropriate combination of colors of **1** and **2**. 1.0 pt

(A) orange and white, respectively
(B) orange and blue, respectively
(C) blue and orange, respectively
(D) blue and white, respectively

2.8 Assuming that the Cr(II) ion in **2** is located in a regular octahedral crystal field with a splitting energy Δ_o of 16000 cm^{-1}, **draw** the configurations of d electrons of the Cr(II) ion in **2**, and **calculate** the crystal field stabilization energy (CFSE) for the Cr(II) ion in **2**. (Note: The pairing energy *P* for Cr(II) in **2** is 23500 cm^{-1}) 5.0 pt

2.9 Coordination compounds/ions exhibit paramagnetism when containing unpaired electrons, and the corresponding magnetic moment (μ) of transition metal cations is calculated by the function $\mu = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$ where n is the number of unpaired electrons. **Calculate** the magnetic moment in term of μ_B for the Cr(II) ion in **2**. 2.0 pt

Chromium in Ancient and Modern Times

11% of the total										
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	**Total**
Points	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
Score										

2.1 (2.0 pt)

A : _____ **B** : _____

2.2 (1.0 pt)

2.3 (6.0 pt)

2.4 (1.0 pt)

2.5 (2.0 pt)

2.6 (1.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

2.7 (1.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

2.8 (5.0 pt)

CFSE = _____ cm^{-1}

2.9 (2.0 pt)

μ = _____ μ_B

Capture and Transformation of Carbon Dioxide

14% of the total													
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**Total**
Points	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
Score													

Climate change is one of the most critical global challenges nowadays. The increase of CO_2 concentration in the atmosphere has been recognized as the primary driver of global warming. The study of the capture and transformation of CO_2 has attracted considerable attention.

Direct air capture (DAC) technology which aims to extract CO_2 directly from ambient air is promising. The conventional method of DAC is wet scrubbing with alkaline hydroxide solutions (typically NaOH), where CO_2 in air is absorbed till pH ≈ 10 (**step 1**). The spent sorbent is regenerated by dosing calcium hydroxide into the system (**step 2**). The white precipitate **A** received in **step 2** decomposes at 700 °C, giving rise to CO_2 and another white compound **B** (**step 3**). Finally, calcium hydroxide can be generated by the hydration of **B**. This process is highly energy-demanding. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$)

3.1	**Write** the formulas for **A** and **B** respectively.	2.0 pt

3.2	**Write** the balanced equations of all possible reactions in **steps 1-3**. NaOH solution is used as sorbent.	5.0 pt

Recently, an electrochemical process was developed for regenerating the alkaline solution in the wet scrubbing process for DAC application, and pure CO_2 gas could be recovered that is suitable for storage or utilization. The process is based on a H_2-recycling electrochemical system (HRES), as shown in **Figure 3.1**.

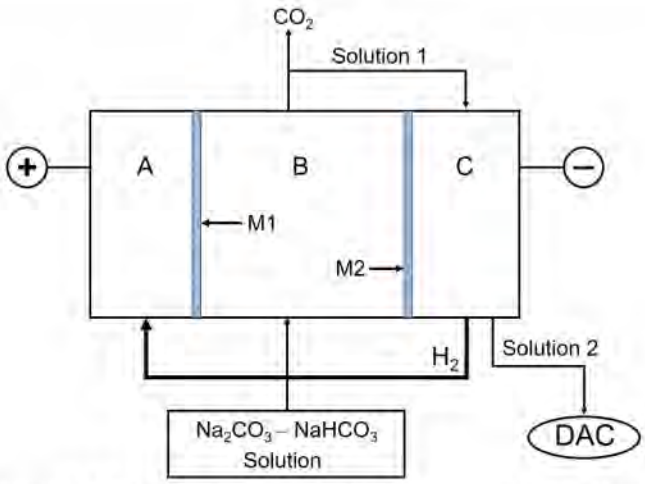


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

The electrochemical cell contains three compartments: an anode region (A), an acidifying region (B), and a cathode region (C). They are separated by ion-selective permeable membranes M1 and M2. During the operation, protons produced from H_2 oxidation at the anode are transported to the acidifying compartment where the spent solution (Na_2CO_3-$NaHCO_3$) coming from the air contactor is fed. The decreasing pH of the solution leads to the conversions of carbonate to hydrocarbonate (**reaction 1**) and hydrocarbonate to carbonic acid (**reaction 2**). When the solution is saturated by dissolved CO_2 (solubility: 0.033 mol L^{-1}), a further pH decrease leads to the release of CO_2 gas (**reaction 3**). H_2 generated in the cathode is introduced to the anode and the solution from the cathode can be reused as a DAC absorbent.

3.3	**Write** the electrode reactions in the anode (A) and the cathode (C) respectively.	2.0 pt

3.4	**Write** the balanced equations for the reactions **1–3** in the acidifying region (B).	3.0 pt

3.5	**Check** all that correctly describe the movement of cations during the system operation. (a) H^+ ions permeate through M1 from A to B. (b) H^+ ions permeate through M2 from B to C. (c) Na^+ ions permeate through M1 from B to A. (d) Na^+ ions permeate through M2 from B to C. (e) Both H^+ and Na^+ ions can permeate through M1and M2.	2.0 pt

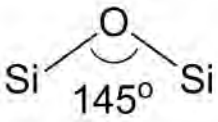
The cell works at a steady state when the current passing through the cell is 2.00 A and the flow rate of the solution (0.050 mol L^{-1} Na_2CO_3 - 0.10 mol L^{-1} $NaHCO_3$) into the region B is 10.0 mL min^{-1}. The pH in the anode compartment is maintained at 1 in the steady state.

3.6	**Calculate** the generation rate of CO_2 gas (in mmol min^{-1}).	8.0 pt

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), a sub-class of metal–organic frameworks (MOFs) are promising

materials for the capture and utilization of CO_2. The structures of ZIFs resemble zeolites. They form 3D frameworks with tetrahedrally coordinated metal ions (e.g. Zn^{2+}, Co^{2+}) bridged by imidazolate (Im^-) and its derivatives. As the conjugated base of imidazole (HIm), imidazolate anion binds to metal cations (M) by its two N atoms. The fact that the M-Im-M angle is similar to the Si-O-Si angle (145°) preferred in zeolites (as shown below) has led to the synthesis of a large number of ZIFs with zeolite-type tetrahedral topologies.

M−Im−M



Si—O—Si

ZIF-8 is one of the representative ZIFs, which adopts a sodalite framework (**SOD**), as shown in **Figure 3.2**. ZIF-8 was firstly synthesized by Chinese scientists Xiao-Ming Chen et al. (they named it as MAF-4) by the reaction of Zn^{2+} with 2-methylimidazole ($CH_3(C_3N_2H_3)$, HmIm). It crystalizes in the cubic system with the cell parameter $a = 1.632$ nm for a solvent-free phase with the effective pore diameter (shown by the inside virtual sphere in **Figure 3.2d**) of 1.16 nm.

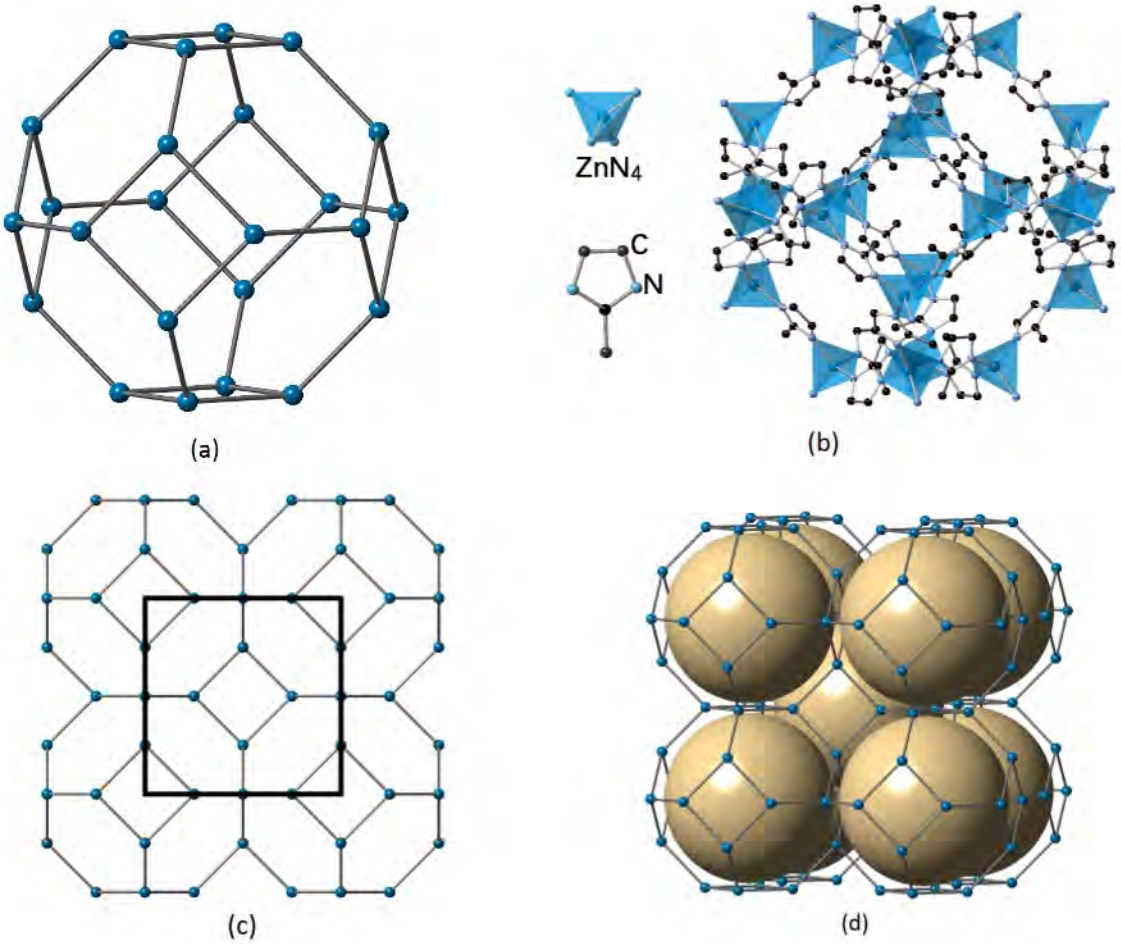


Figure 3.2 Topology of **SOD** and structure of ZIF-8

(a) Topology of **SOD** cage;

(b) **SOD** cage in ZIF-8 formed by Zn^{2+} (at the centers of the tetrahedra) and imidazolate (H atoms are omitted for clarity);

(c) Framework of **SOD** with the unit cell shown by the square box;

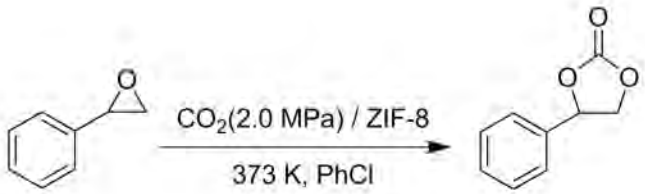
(d) Some of the pores are highlighted by virtual spheres in ZIF-8.

Note: If you wish, you may use the symbol "HmIm" and "mIm" representing 2-methylimidazole and 2-methylimidazolate respectively in solving the following questions.

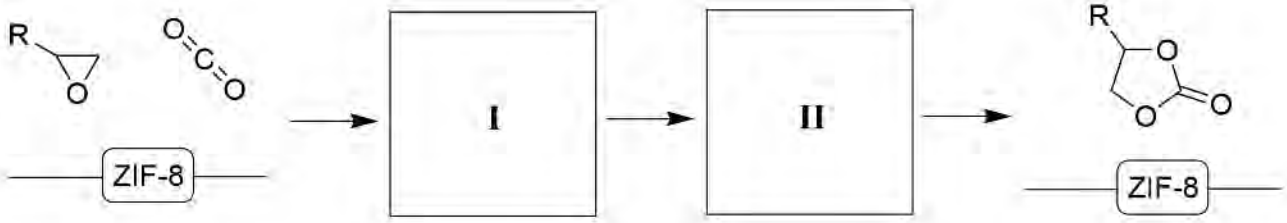
3.7	**Write** the formula of the single sodalite cage.	2.0 pt

3.8	**Write** the composition of the unit cell of ZIF-8.	2.0 pt
3.9	**Calculate** the inner surface area (S) of the pores (modeled by the virtual spheres) of 1 g ZIF-8 (in m^2). If you failed to get the composition of the unit cell, use 3500 as the formula weight of the unit cell.	5.0 pt
3.10	**Calculate** the porosity R of ZIF-8 (R is the ratio of pore volume to the actual volume of the material) and the pore volume of 1 g ZIF-8 (V_p, in cm^3).	7.0 pt

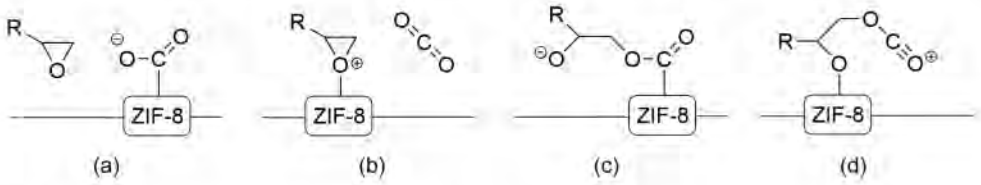
ZIF-8 can also act as a catalyst to promote the conversion of CO_2 to high value-added chemicals. One of the most promising routes for CO_2 fixation is the preparation of cyclic carbonates *via* CO_2 cycloaddition. An example is shown as below:



A mechanism of catalytic conversion of CO_2 to cyclic carbonate over ZIF-8 catalyst is proposed:



3.11 If ZIF-8 provides acid sites in the above catalytic process, complete the mechanism by choosing the reasonable intermediates from the following species: 2.0 pt



Choose the intermediates corresponding to **I** and **II** respectively.

ZIF-8 shows a relatively high thermal stability. However, a recent study revealed that its structure would be destroyed if applied in a wet acidic environment. The co-existence of CO_2 and H_2O with ZIF-8 resulted in the formation of $ZnCO_3$.

3.12 **Write** the balanced equation of ZIF-8 with CO_2 and H_2O. 2.0 pt

Capture and Transformation of Carbon Dioxide

14% of the total													
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**Total**
Points	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
Score													

3.1 (2.0 pt)

A: _____ **B**: _____

3.2 (5.0 pt)

step 1:

step 2:

step 3:

3.3 (2.0 pt)

A:

C:

3.4 (3.0 pt)

reaction 1:

reaction 2:

reaction 3:

3.5 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d) [ ] (e)

3.6 (8.0 pt)

$r(CO_2) =$ _____ mmol min^{-1}

3.7 (2.0 pt)

3.8 (2.0 pt)

3.9 (5.0 pt)

$S =$ _____ m^2

3.10 (7.0 pt)

$R =$ _____; $V_p =$ _____ cm^3

3.11 (2.0 pt)

I: [ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

II: [ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

3.12 (2.0 pt)

A New Journey for Ancient Sulfur

16% of the total													
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**Total**
Points	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
Score													

Sulfur has been known and used since the ancient times. Nowadays, sulfur is widely used in chemical production and pharmaceutical industry as an inexpensive chemical raw material.

Pyrite (FeS_2) is commonly used as a raw material in the industrial production of elemental sulfur. By heating pyrite in the presence of limited air supply, the theoretical yield of elemental sulfur is 100% and a black magnetic oxide (Fe_3O_4) is the other product.

4.1 **Write** the balanced reaction equation that describes the above conversion. 2.0 pt

In addition to sulfur, a small amount of SO_2 is generated as a by-product during the actual process. This reaction can be monitored by measuring the amount of SO_2. The following recipe is used for the monitoring:

Raw ore powder is heated in a temperature-controlled tube furnace. The generated SO_2 is absorbed by 2 mol L^{-1} NaOH solution. When the reaction is completed, the solution is transferred to a 500 mL volumetric flask and diluted by distilled water to the mark. 25.00 mL of this diluted solution is then added into an iodine flask containing 50.00 mL 0.05122 mol L^{-1} I_2 standard solution and 5 mL 20% H_2SO_4 solution. After maintaining the iodine flask in dark for 5 min, the solution is titrated with 0.1012 mol L^{-1} $Na_2S_2O_3$

standard solution. When the color of the solution turns light brown, 3 mL 0.5% starch indicator is added. Continue the titration until the blue color disappears.

4.2	**Write** the balanced reaction equations involving I_2 in the above measurement.	4.0 pt

4.3	In such a test experiment starting from pyrite, 17.6 g of elemental sulfur was collected. The analysis of the by-product gases according to the above procedure resulted in the consumption of 18.47 mL of $Na_2S_2O_3$ standard solution. Assuming that no other sulfur containing species were produced, **calculate** what percentage of the sulfur in pyrite was lost as the by-product?	4.0 pt

The lithium-sulfur battery is a compelling energy storage system because its high theoretical energy density exceeds conventional Li-ion batteries. The net reaction of a lithium-sulfur battery can be simplified as: $16\,Li + S_8 \longrightarrow 8\,Li_2S$. Sulfur is the cathode and metallic lithium is the anode active material during discharge.

4.4	**Write** the balanced equations for reactions that take place at cathode (**a**) and anode (**b**) during discharge.	3.0 pt

4.5	**Calculate** the mass ratio of the cathode active material to the anode active material, according to the net battery reaction.	1.0 pt

A lithium-ion battery (LIB) that possesses an average operating voltage of 3.8 V and a deliverable capacity of 3110 mAh can provide energy for a mobile phone to play videos continuously for 22 hours upon a full charge.

4.6	If the LIB is replaced by an ideal lithium-sulfur battery pack, which has an average operating voltage of 4.2 V and contains 23 g sulfur as the active electrode material that can react stoichiometrically during discharge, **calculate** how many hours the new battery pack will provide energy for the phone to play videos continuously after a full charge.	5.0 pt

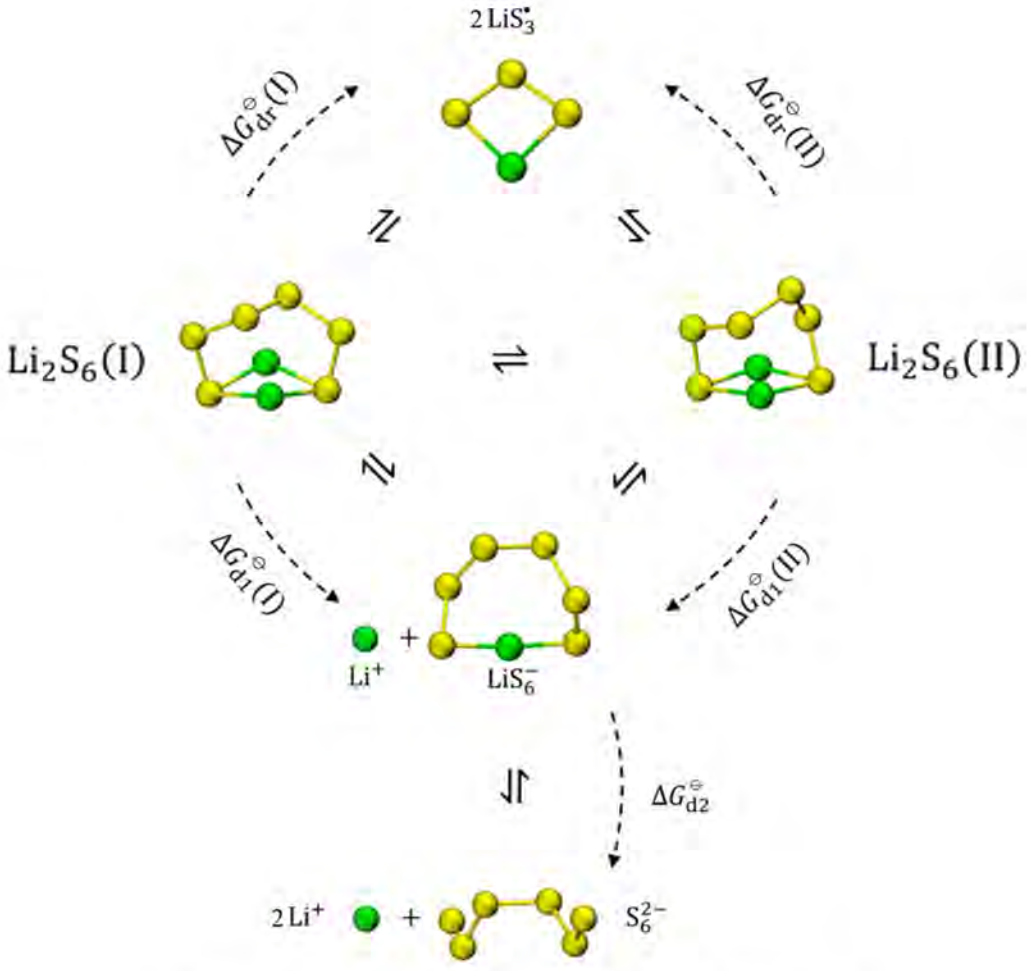
Elemental sulfur generally exist as S_8 molecules. In real lithium-sulfur batteries, S_8 is not directly reduced to Li_2S during discharge, but it undergoes stepwise reactions generating different soluble lithium polysulfides (Li_2S_n, $n = 3 - 8$). These lithium polysulfides could diffuse to the anode and corrode it, which results in the loss of active electrode materials. This phenomenon is called "shuttle effect".

4.7	**Write** the balanced reaction equation for the corrosion of anode by soluble lithium polysulfides (Li_2S_n) that produces Li_2S.	2.0 pt

In order to suppress the "shuttle effect", the forms of polysulfides in an electrolyte have been extensively studied. Li_2S_6 is one of the most representative intermediate products:

$$2Li^+ + S_8 + 2e^- \longrightarrow Li_2S_6 + 2S$$

A theoretical study shows that two conformers with comparable energies, $Li_2S_6(I)$ and $Li_2S_6(II)$ coexist in 1,2-dimethoxyethane (DME), a common electrolyte solvent in lithium-sulfur batteries. The dissociation of Li_2S_6 in DME is shown below:



Chemical equilibria of Li_2S_6, LiS_6^-, S_6^{2-} and $LiS_3^\bullet$ in DME

Table 4.1 Dissociation Gibbs energies (kJ mol^{-1}) of different reactions in DME (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{d1}^{\ominus}(I)$	$\Delta G_{d1}^{\ominus}(II)$	$\Delta G_{d2}^{\ominus}$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(I)$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Using the data from **Table 4.1**, **calculate** the equilibrium concentration ratio of two conformers in DME (298.15 K, 1 bar), $\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]}$. 4.0 pt

4.9 Using the data from **Table 4.1**, **calculate** the apparent dissociation constant of $Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$ in DME (298.15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 **Sort** the following equilibrium concentrations in decreasing order: $[Li_2S_6]$, $[LiS_6^-]$, $[S_6^{2-}]$, $[LiS_3^\bullet]$ in DME. 4.0 pt

4.11 The standard reduction potential of metallic lithium in water at 298.15 K and 1 bar is: 6.0 pt

$$E^\ominus\left(Li^+/Li\right) = -3.040\ V$$

The standard solvation Gibbs energies of gaseous $Li^+(g)$ to $Li^+(sol)$ in different solvents.

	$Li^+(H_2O)$	$Li^+(DME)$
$\Delta G^\ominus$ / kJ mol^{-1}	−116.9	−114.6

Calculate the standard reduction potential of metallic lithium electrode in DME.

Studies have shown that electromotive force of a lithium-sulfur battery would be increased by replacing DME with dimethyl sulfoxide (DMSO). Therefore, the forms of polysulfides in DMSO also attract researchers' attention.

In a test, a certain amount of Li_2S and 4.81 mg sulfur powder were added into 10.00 mL DMSO, then heated and stirred until completely dissolved (ignoring the change in volume). Suppose that only the following polysulfides were present in the DMSO: $S_3^{\bullet-}$, S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}, S_7^{2-}, S_8^{2-}. The equilibrium concentration ratio of the sulfur containing species was:

$$[S_3^{\bullet-}] : [S_4^{2-}] : [S_5^{2-}] : [S_6^{2-}] : [S_7^{2-}] : [S_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 **Calculate** the original mass m (in mg) of Li_2S added to DMSO. 5.0 pt

A New Journey for Ancient Sulfur

16% of the total													
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**Total**
Points	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
Score													

4.1 (2.0 pt)

4.2 (4.0 pt)

4.3 (4.0 pt)

_____%

4.4 (3.0 pt)

(a)

(b)

4.5 (1.0 pt)

mass ratio:_____

4.6 (5.0 pt)

_____h

4.7 (2.0 pt)

4.8 (4.0 pt)

$$\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = _____$$

4.9 (5.0 pt)

$K_{d1}^{\ominus}$ = _____

4.10 (4.0 pt)

(1)_____ > (2)_____ > (3)_____ > (4)_____

4.11 (6.0 pt)

$E^{\ominus}(\mathrm{Li^+(DME)/Li}) =$ _____ V

4.12 (5.0 pt)

$m(\mathrm{Li_2S}) =$ _____ mg

Interconversion among Nitrogen Oxides

15% of the total											
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**Total**
Points	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
Score											

Nitrogen oxides (including N_2O, NO, NO_2, N_2O_4 and etc., usually written as NO_x) are one of the main air pollutants that can cause a series of problems such as ozone depletion, acid rain, photochemical smog, and greenhouse effect. Therefore, the emission and conversion of NO_x must be controlled to improve air quality. Here let us investigate the oxidation of NO to NO_2 *via* the reaction of $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$.

Part A

It is generally accepted that this reaction proceeds through the following mechanism in the atmosphere:

$$2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2 \tag{1}$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \tag{2}$$

Reaction (1) and (2) and the reverse of reaction (1) are elementary reactions. Reaction (1) is a pre-equilibrium reaction, and its equilibrium constant in terms of concentrations is denoted as K_{c1}. Reaction (2) is the rate-determining step of the overall reaction, and its rate constant is k_2.

5.1 **Deduce** the rate expression for the overall reaction of $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ as a function of $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} and k_2. 4.0 pt

The temperature dependence of K_{c1} could be approximately described as $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M and N are constants). The change of k_2 with temperature follows the Arrhenius equation with the pre-exponential factor of A_2 and apparent activation energy of $E_{a,2}$. Assume that $E_{a,2}$ and A_2 are independent of the temperature.

5.2 **Deduce** the expressions for the pre-exponential factor (A_+) and apparent activation energy (E_{a^+}) of the reaction of $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ as functions of M, N, A_2 and $E_{a,2}$. 4.0 pt

The apparent rate constant (k_+) of the overall reaction is 6.63×10^5 L^2 mol^{-2} min^{-1} at 600 K, and its apparent activation energy is 1.20 kJ mol^{-1}.

5.3	**Calculate** the rate constant (in L^2 mol^{-2} min^{-1}) of this reaction at 700 K.	2.0 pt

The standard enthalpies of formation ($\Delta_f H_m^\ominus$) and standard entropies ($S_m^\ominus$) at 298.15 K are as follows:

	$NO(g)$	$O_2(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol^{-1})	91.3		33.1
$S_m^\ominus$ (J K^{-1} mol^{-1})	210.8	205.2	240.1

The standard reaction enthalpy and entropy changes of $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ can be regarded as temperature independent. All the gases are taken to be ideal for the following questions.

5.4	**Calculate** the thermodynamic equilibrium constant ($K_p^\ominus$) of this reaction at 600 K.	4.0 pt

5.5	**Calculate** the standard internal energy change $\Delta_r U_m^\ominus$ (in kJ mol^{-1}) of this reaction at 600 K.	3.0 pt

Experimental observation shows that the rate of the reaction of $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ is independent on the concentration of NO and O_2.

5.6	**Deduce** the expression of the rate for this reaction (the apparent rate constant could be directly used as k_+) and **calculate** the value of k_+ apparent at 600 K. (If you failed to find the $K_p^\ominus$ (600 K) in question **5.4**, use $K_p^\ominus$ (600 K) = 350.0)	8.0 pt

NO_2 gas is introduced to a container with a fixed volume which is held at 600 K and allowed to reach equilibrium. 20 percent of the reactant is converted to NO and O_2. All the gases are taken to be ideal.

5.7	**Calculate** the total pressure of this reaction system at equilibrium. (If you failed to find the $K_p^\ominus$ (600 K) in question **5.4**, use $K_p^\ominus$ (600 K) = 350.0)	4.0 pt

Part B

Industrial exhaust is a main source of NO_x. One of the approaches to reduce the emission of NO_x is through the oxidation of NO to NO_2 and the subsequent absorption of the formed NO_2 by absorbents. However, because of the low concentration of NO in exhaust, its spontaneous oxidation in the atmosphere is too slow to meet the demand of industry. Generally, solid catalysts are used to accelerate this reaction. The NO oxidation proceeds on the surface of a specific catalyst (**CatX**) through the following mechanism (adsorption site is denoted as Site):

$$O_2(g) + 2\,\text{Site} \underset{k_{S-1}}{\overset{k_{S+1}}{\rightleftharpoons}} 2\,\text{O-Site} \tag{S1}$$

$$r_{S+1} = k_{S+1}[O_2]\theta_v^2 \qquad r_{S-1} = k_{S-1}\theta_O^2$$

$$NO(g) + \text{Site} \underset{k_{S-2}}{\overset{k_{S+2}}{\rightleftharpoons}} \text{NO-Site} \tag{S2}$$

$$r_{S-2} = k_{S+2}[NO]\theta_v \qquad r_{S-2} = k_{S-2}\theta_{NO}$$

$$NO(g) + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+3}} NO_2\text{-Site} \tag{S3}$$

$$r_{S+3} = k_{S+3}[NO]\theta_O$$

$$NO_2\text{-Site} \underset{k_{S-4}}{\overset{k_{S+4}}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + \text{Site} \tag{S4}$$

$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{NO_2} \qquad r_{S-4} = k_{S-4}[NO_2]\theta_v$$

Assume that the adsorptions of NO, NO_2 and O (from the dissociation of O_2) cannot proceed beyond a monolayer coverage, and these species are adsorbed by the same kind of surface sites. Their fractional coverages (θ, defined as the ratio of the number of adsorption sites occupied to the number of total adsorption sites) are denoted as θ_{NO}, θ_{NO_2} and θ_O, respectively. Thus, the fraction of unoccupied adsorption sites (θ_v) is $\theta_v = 1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2} - \theta_O$. Assume that all the adsorption and desorption processes are much faster than reaction (S3).

5.8	**Deduce** the expression for θ_v as a function of [NO], $[O_2]$, $[NO_2]$ and the rate constants involved in reactions (S1)–(S4).	6.0 pt

5.9 **Choose** the correct expression for the rate of $2\,NO\,(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ at the beginning of the reaction. Assume that the concentration and adsorption of NO_2 are both negligible. 4.0 pt

(A) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1+(k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5}+k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(B) $r_{S+} = \dfrac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1+(k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5}+k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(C) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[NO][O_2]^{0.5}}{1+k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}+k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(D) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1+k_{S+1}([O_2]/k_{S-1})^{0.5}+k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

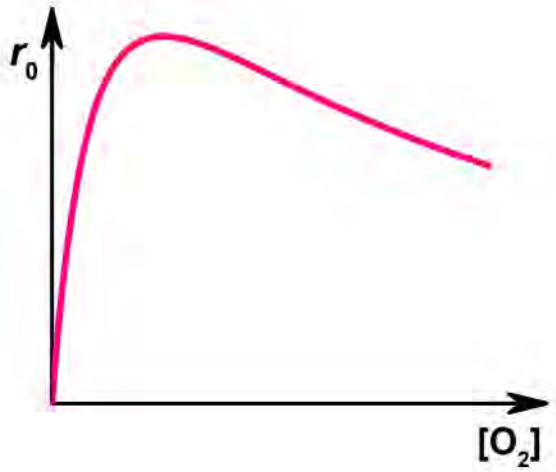
For some catalysts, the surface reaction proceeds via an alternative way instead of reaction (S3):

$$\text{NO-Site} + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+5}} \text{Site} + \text{NO}_2\text{-Site} \qquad \text{(S5)}$$

$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{NO}\theta_O$$

This step is also rate-determining for the overall reaction.

A catalyst (**CatY**) is used to promote the reaction of $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$. When the temperature and NO concentration are constant, the initial reaction rate changes with the concentration of O_2 as follows:



5.10 **Choose** a mechanism that is consistent with this curve. 6.0 pt

(A) S3

(B) S5

(C) cannot be determined

Interconversion among Nitrogen Oxides

15% of the total											
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**Total**
Points	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
Score											

5.1 (4.0 pt)

$r_+ =$ _____

5.2 (4.0 pt)

$A_+ =$ _____, $E_{a^+} =$ _____

5.3 (2.0 pt)

$k_+(700\,\mathrm{K}) =$ _____ $\mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$

5.4 (4.0 pt)

$K_p^{\ominus}(600\,\mathrm{K}) =$ _____

5.5 (3.0 pt)

$\Delta_r U_m^{\ominus} =$ _____ kJ mol^{-1}

5.6 (8.0 pt)

$r_- =$ _____, $k_-(600\ \text{K}) =$ _____

5.7 (4.0 pt)

$p_{\text{total}} =$ _____ kPa

5.8 (6.0 pt)

θ_v = _____

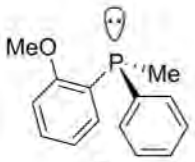
5.9 (4.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

5.10 (6.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C)

Enabling Phosphines

7% of the total								
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	**Total**
Points	3	6	8	5	6	3	5	**36**
Score								

Phosphines are phosphorus analogues of amines. They also carry a lone pair of electrons at the phosphorus atom and thus exhibit Lewis basicity or nucleophilicity. But in contrast with tertiary amines, chiral phosphines like **P1** with three different substituents can be isolated as single enantiomers. Chiral phosphines are often used as chiral ligands in transition metal catalysis.



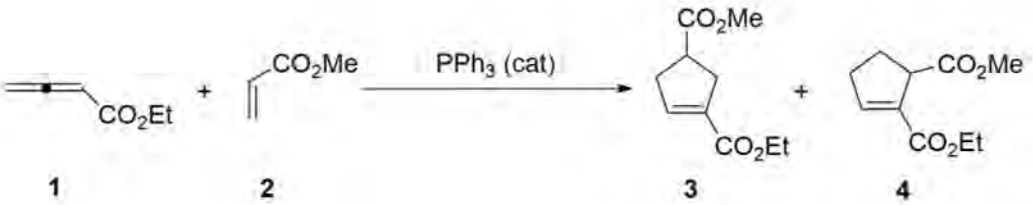
P1

$[\alpha]_D^{20}$ = +46

6.1 Using *R/S* symbol, **assign** the absolute configuration of **P1**. 3.0 pt

In the past two decades, as organocatalysis grew rapidly, a large number of nucleophilic phosphine-catalyzed synthetic reactions have emerged. Among them, one of the most famous phosphine-catalyzed reactions is the Lu (3+2) cycloaddition reaction, which was first developed by Chinese scientist Xiyan Lu. For instance, under the catalysis of triphenylphosphine, ethyl allenoate **1** and methyl acrylate **2** smoothly produce two cyclopentene derivatives **3** (major) and **4** (minor).

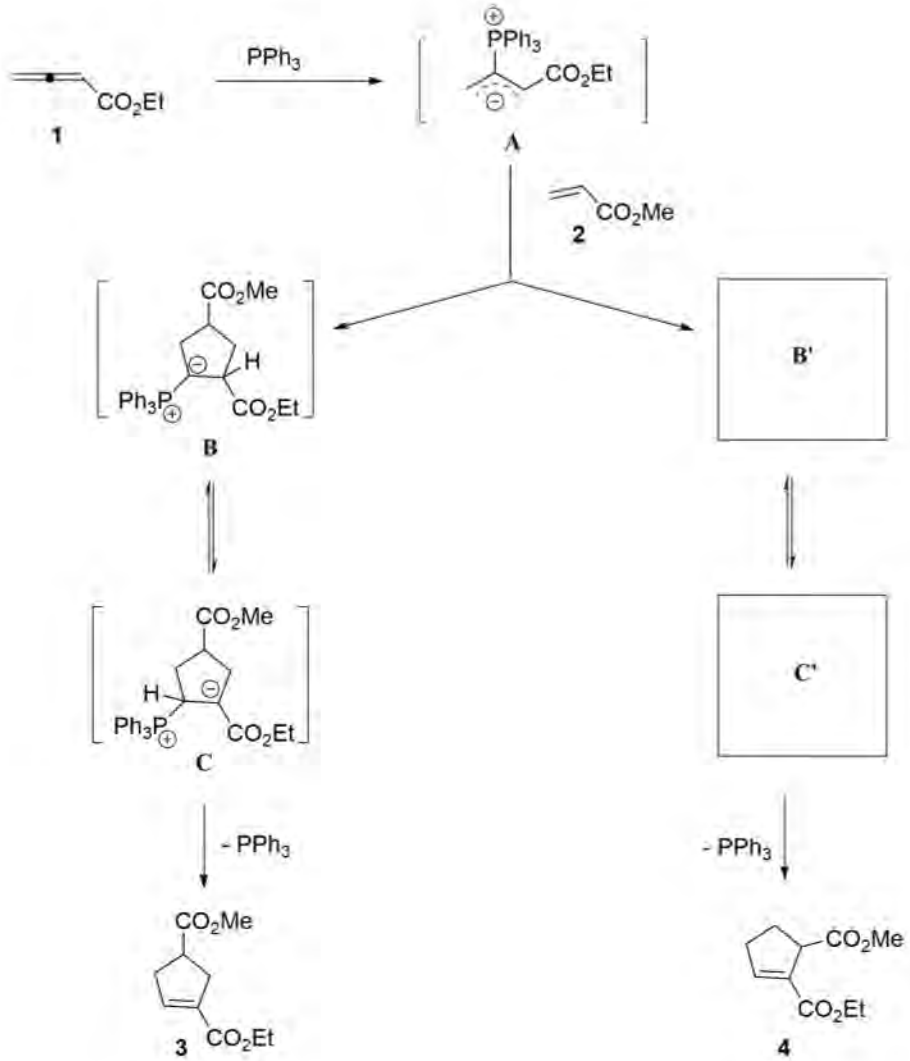
Lu (3+2) cycloaddition:



1 **2** **3** **4**

In a generally accepted mechanism, the Lu (3+2) reaction is a *formal* cycloaddition reaction. Initially, the catalyst triphenylphosphine engages in a nucleophilic addition to ethyl allenoate **1** to generate a zwitterionic intermediate **A**, which subsequently cyclizes with methyl acrylate **2** by two paths. In the path leading to compound **3**, an *in situ* generated phosphorus ylide intermediate **B** reversibly converts into intermediate **C** *via* proton transfer; **C** undergoes an elimination to deliver the major product **3** and release the phosphine catalyst. In the path leading to compound **4**, a phosphorus ylide intermediate **B'** is formed, which also reversibly converts into intermediate **C'** *via* proton transfer; **C'** undergoes an elimination to give the minor product **4** and regenerate the phosphine catalyst.

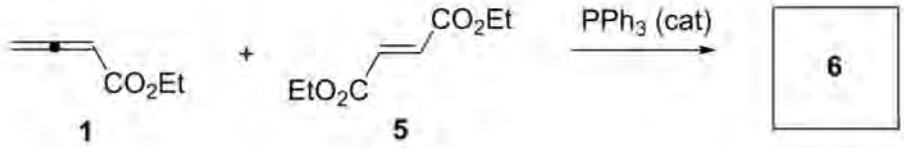
Mechanism:



6.2	**Draw** the two **major** resonance structures that make up the shown resonance hybrid **A** (the involvement of ester group is not considered, and stereochemistry is not required).	6.0 pt

6.3	**Draw** the structures of intermediates **B'** and **C'** (stereochemistry is not required).	8.0 pt

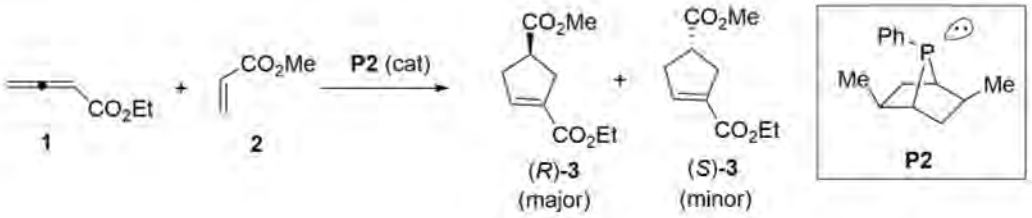
Under similar conditions, ethyl allenoate **1** and diethyl fumarate **5** readily deliver the corresponding cycloaddition product **6**.



6.4	**Draw** the structure of compound **6** (stereochemistry is not required).	5.0 pt

Asymmetric Lu (3+2) cycloaddition reaction can be readily realized by utilizing chiral phosphine catalysts. For example, under the catalysis of a chiral bicyclic phosphine **P2**, ethyl allenoate **1** and methyl acrylate **2** smoothly delivered an enantio-enriched cycloaddition product **3** in 80% ee (enantiomeric excess).

Asymmetric Lu (3+2) cycloaddition:



Calculation equation of ee:

$$\mathrm{ee} = \frac{n_{\mathrm{major}} - n_{\mathrm{minor}}}{n_{\mathrm{major}} + n_{\mathrm{minor}}} \times 100\%$$

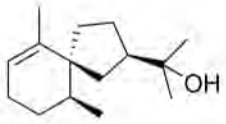
n_{major} = the amount of major enantiomer

n_{minor} = the amount of minor enantiomer

6.5	**Mark** the chirality centers in the chiral phosphine **P2** by using asterisks. (**Note**: points will be deducted for every wrong asterisk until 0 points)	6.0 pt

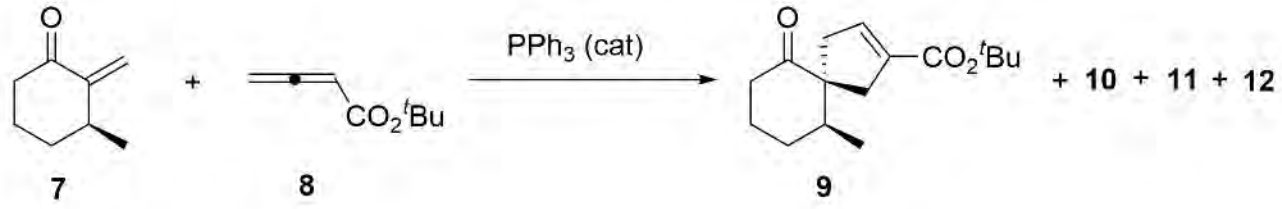
6.6	**Give** the ratio of n_{major}/n_{minor} of product **3**.	3.0 pt

Lu (3+2) cycloaddition reaction is a versatile tool in organic synthesis. For example, it was successfully used to synthesize (–)-hinesol, an important component of the Chinese medicinal herb Chang Zhu (*Atractylodes lancea var Chinensis*). Under the catalysis of PPh_3, a chiral cyclohexanone **7** cyclized with *tert*-butyl allenoate **8**, affording a major product **9** and three minor products **10**, **11** and **12**. Minor products **10**–**12** are all the isomers of **9**. Compound **9** could be readily transformed into (–)-hinesol by a multistep process.

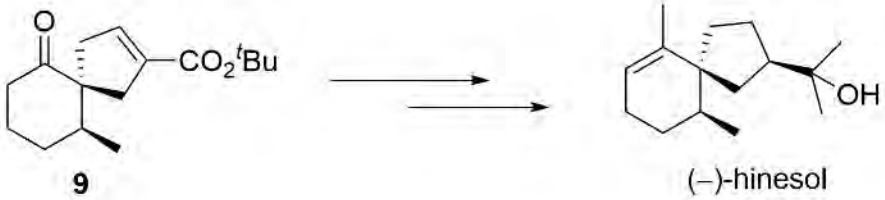


(–)-hinesol

Chang Zhu

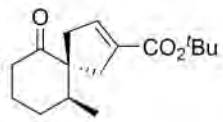


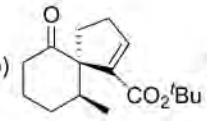
7 **8** **9**

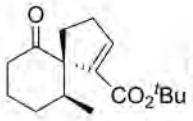


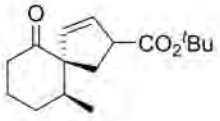
9 (–)-hinesol

6.7 In the following compounds, **choose** which one **does not** belong to the minor products **10**–**12**. 5.0 pt

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

Enabling Phosphines

7% of the total								
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	**Total**
Points	3	6	8	5	6	3	5	**36**
Score								

6.1 (3.0 pt)

6.2 (6.0 pt)

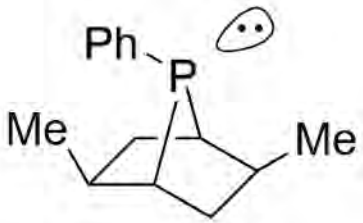
6.3 (8.0 pt)

B' (4.0 pt)	**C'** (4.0 pt)

6.4 (5.0 pt)

6

6.5 (6.0 pt)



P2

6.6 (3.0 pt)

_____

6.7 (5.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

Q7-1

English (Official)

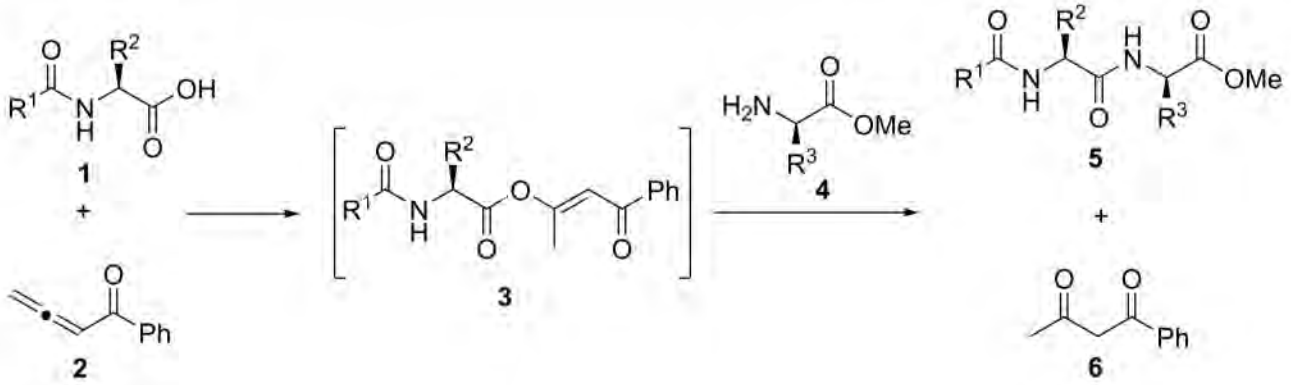
Organic Molecules in Life

9% of the total				
Question	7.1	7.2	7.3	**Total**
Points	12	8	12	**32**
Score				

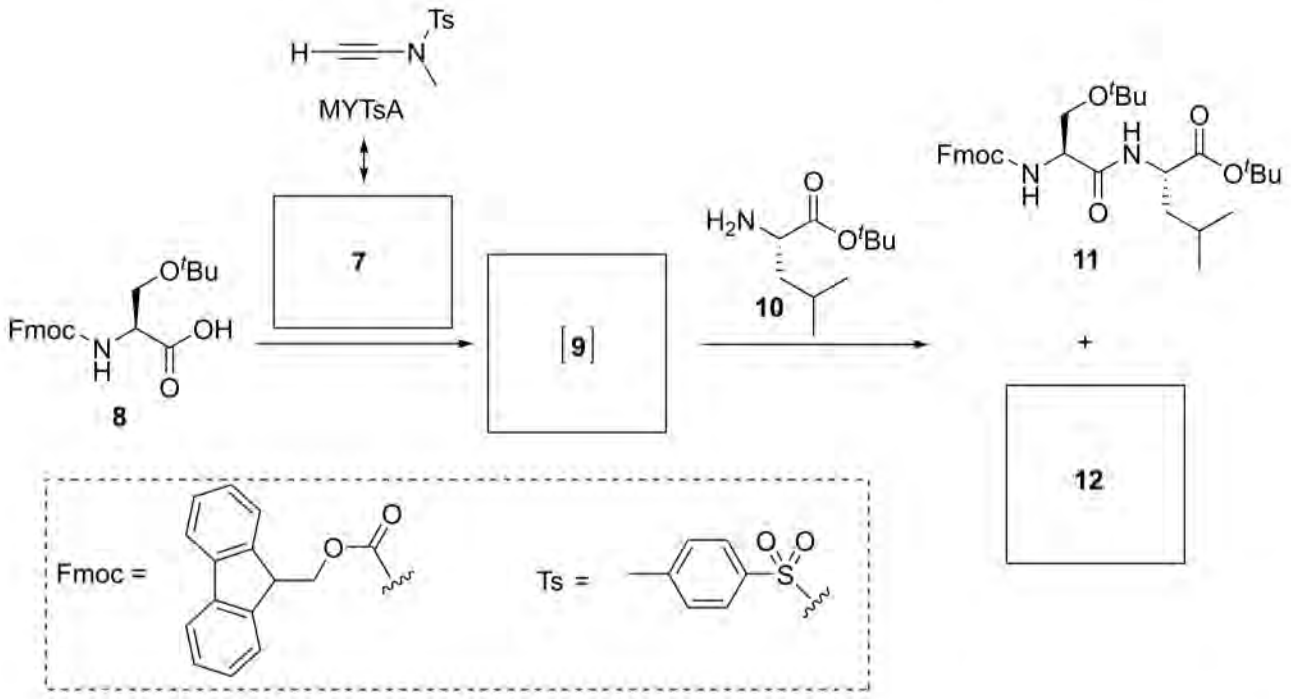
The synthesis of complex peptides and proteins is a challenging task. On September 17, 1965, Chinese scientists synthesized crystalline bovine insulin artificially for the first time, marking a crucial step in the journey of exploring the secret of life and opening the era of protein synthesis.

Stamp issued on the 50th anniversary (2015) of the first synthesis of crystalline bovine insulin

Coupling of carboxylic acid groups with amine groups to forge an amide bond is the most elementary reaction in the synthesis of peptides and proteins. Allenone **2** was reported to be able to activate the carboxylic acid **1** under mild reaction conditions forming the intermediate **3**. Intermediate **3** then reacts with amine **4** to give amide **5** with high yield, along with the byproduct **6**.



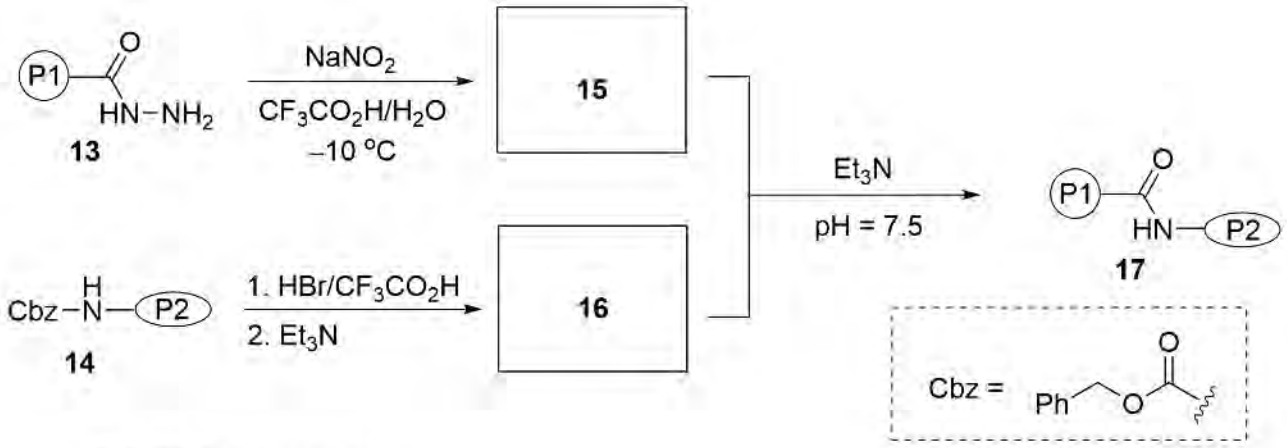
Similarly, *N*-ethynyl-*N*-methyl-*p*-toluenesulfonamide (MYTsA) with its major resonance structure **7** (involvement of Ts group is not considered) can activate carboxylic acid in the same way as allenone **2**.



7.1	**Draw** the structures of **7**, intermediate **9** and compound **12**. Show the stereochemistry of any stereocenters.	12.0 pt

As the length of peptide chain grows, formation of amide bonds becomes more difficult, and conventional condensation methods are not applicable in the synthesis of proteins. In the first synthesis of crystalline bovine insulin, a method based on the chemistry of acylhydrazine **13** was developed to achieve the challenging amide coupling between two peptides. As the following equations, compound **15** reacts

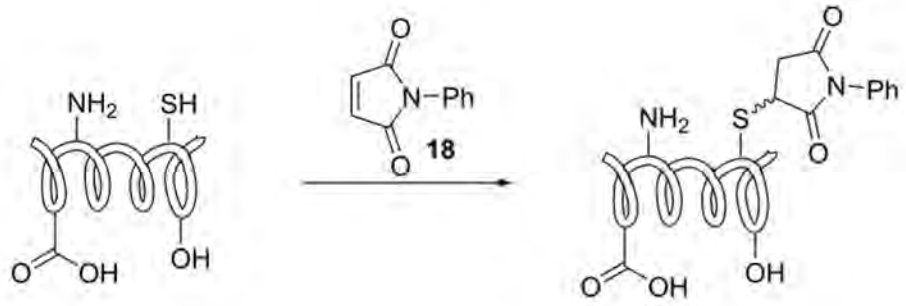
with **16** smoothly in the presence of triethylamine.



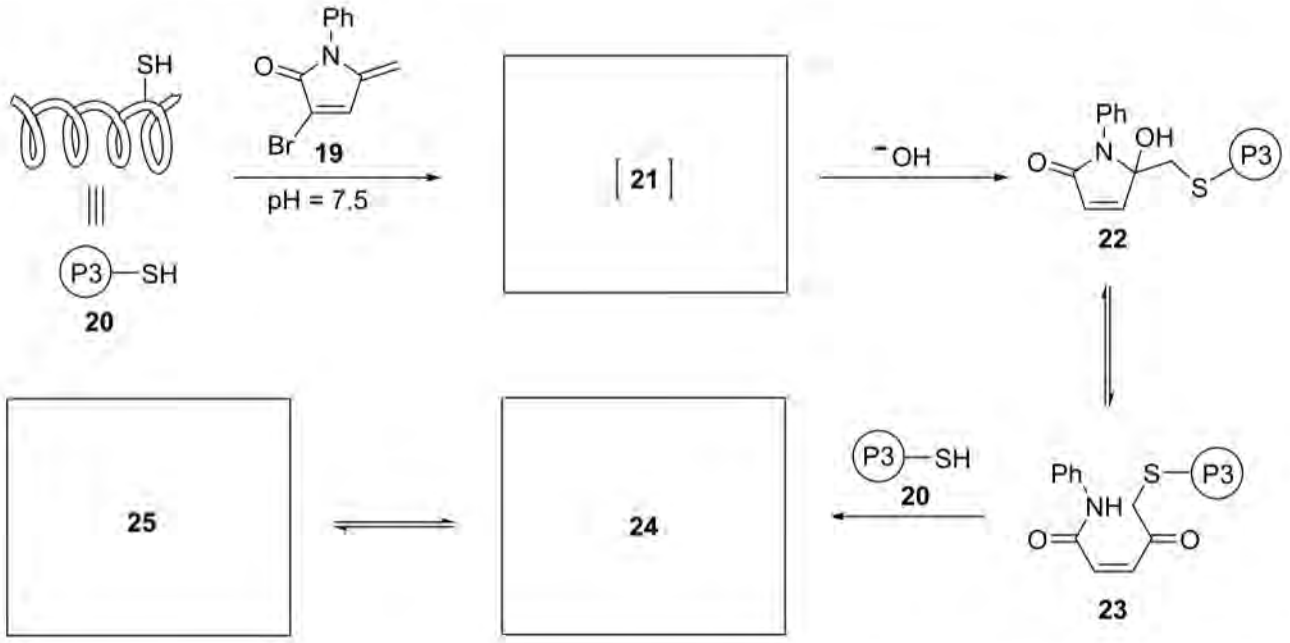
Note: P1, P2 = peptides

7.2	**Draw** the structures of compounds **15** and **16**.	8.0 pt

In addition to *de novo* synthesis, scientists can modify existing proteins. Although there are multiple reactive sites on the surface of protein, such as amino groups, thiol groups, and carboxyl groups, the most nucleophilic thiol groups are the preferred site when the protein is treated with electrophilic reagents such as *N*-phenyl maleimide **18** *via* Michael addition.



Under mild basic conditions (pH = 7.5), reagent **19** was proposed to react with the thiol group of protein **20** to give a neutral intermediate **21** which is attacked by hydroxide to give compound **22**. Compound **22** can equilibrate with an acyclic form **23**, and subsequently react with another protein **20**. The resulting major product can exist either in the acyclic form **24** or in the cyclic form **25** in a similar way as the equilibration between **22** and **23**.



7.3	**Draw** the structures of intermediate **21**, compounds **24** and **25**. Stereochemistry is not required.	12.0 pt

Organic Molecules in Life

9% of the total				
Question	7.1	7.2	7.3	**Total**
Points	12	8	12	**32**
Score				

7.1 (12.0 pt)

7 (4.0 pt)	**9** (4.0 pt)	**12** (4.0 pt)

7.2 (8.0 pt)

15 (4.0 pt)	**16** (4.0 pt)

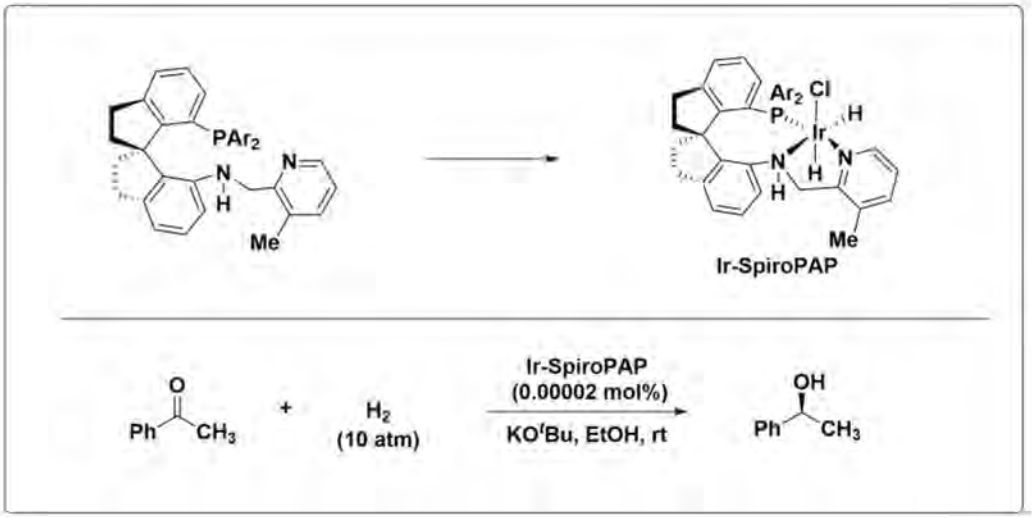
7.3 (12.0 pt)

21 (4.0 pt)	**24** (4.0 pt)	**25** (4.0 pt)

Amazing Chiral Spiro Catalyst

10% of the total									
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Total**
Points	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
Score									

Chiral compounds are important for human health, for example, more than 50% of the medicines currently in clinical use are single enantiomers of chiral molecules. However, synthesizing chiral molecules in enantio-enriched form is a great challenge. Professor Qilin Zhou's team in Nankai University in China developed a series of chiral spiro catalysts with high activity, raising the efficiency of asymmetric synthesis to a new height, and being widely used in the pharmaceutical industry. These catalysts can give up to (reach up to) 99.9% ee and can be used down to 0.00002 mol% loading. This research result won the first prize of the 2019 National Natural Science Award of China.

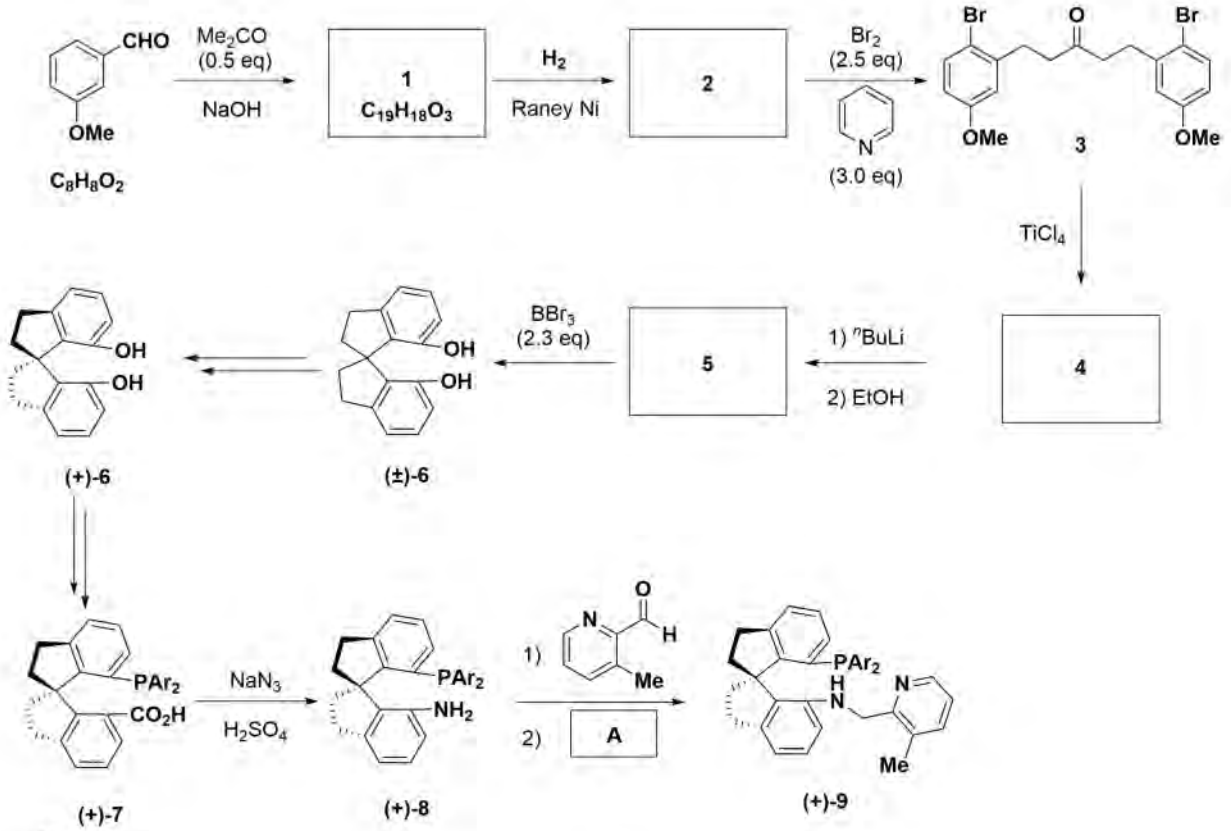


Note:

Ar = 3, 5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

Part A

The synthetic route of the chiral ligand SpiroPAP is shown in the following scheme.



Note:

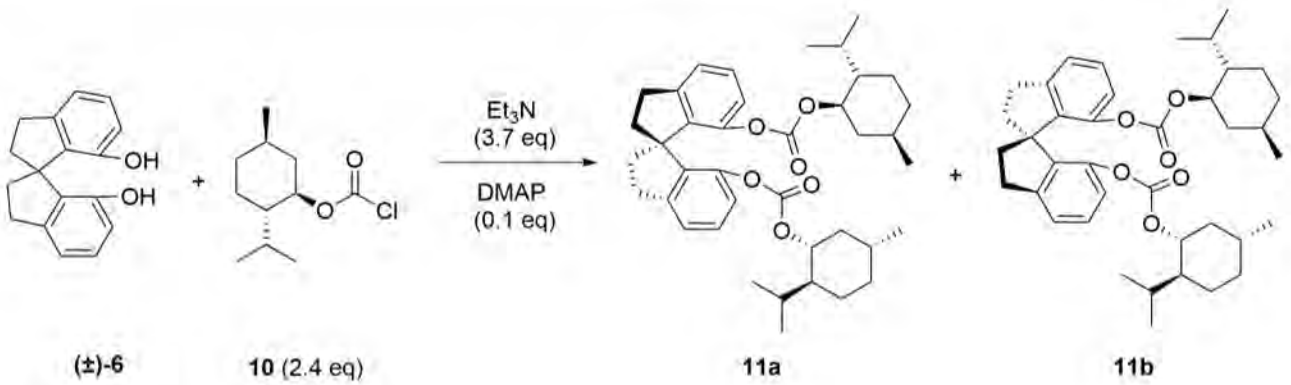
eq = equivalent

Ar = 3, 5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

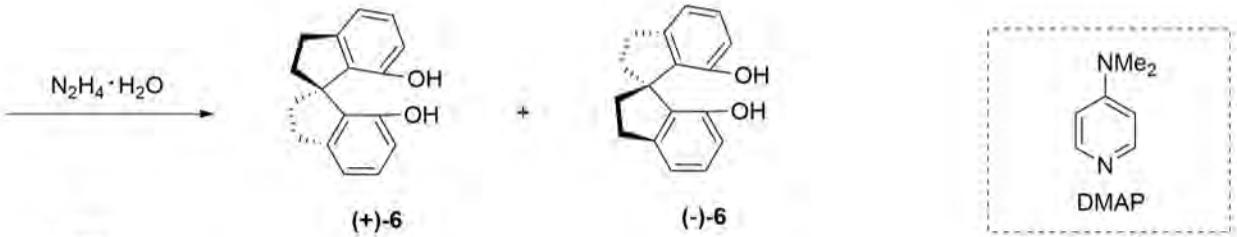
8.1	**Draw** the structures of **1, 2, 4, 5**. (Stereochemistry is not considered)	16.0 pt

8.2	From the following reagents, **which** reagent **A** can **NOT** be used for the transformation of **8** to **9**? (a) $NaBH(OAc)_3$ (b) $NaBH_3CN$ (c) NH_2NH_2, NaOH (d) $NaBH_4$	2.0 pt

The racemic spiro compound **6** reacts with (–)-menthyl chloroformate (**10**) to generate compounds **11a** and **11b**, which can be separated by column chromatography, followed by hydrazinolysis to obtain optically pure (+)-**6** and (–)-**6**.



(±)-6 **10** (2.4 eq) **11a** **11b**



(+)-6 (-)-6

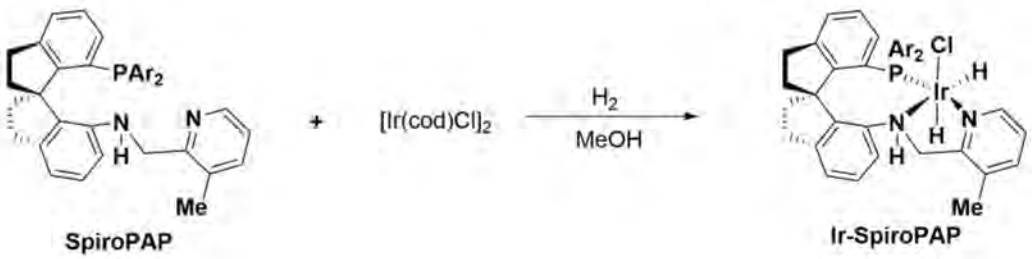
Note:

eq = equivalent

8.3	**<u>Choose</u>** the correct statement below. (a) Compounds **11a** and **11b** are a pair of enantiomers. (b) Compounds **11a** and **11b** are a pair of diastereomers. (c) Compounds **11a** and **11b** are a pair of *cis-trans* isomers. (d) Compounds **11a** and **11b** are a pair of conformational isomers.	2.0 pt

Part B

The Ir-SpiroPAP was prepared by reaction of SpiroPAP with $[Ir(cod)Cl]_2$ (cod is cycloocta-1,5-diene) in MeOH under hydrogen as shown below.



SpiroPAP Ir-SpiroPAP

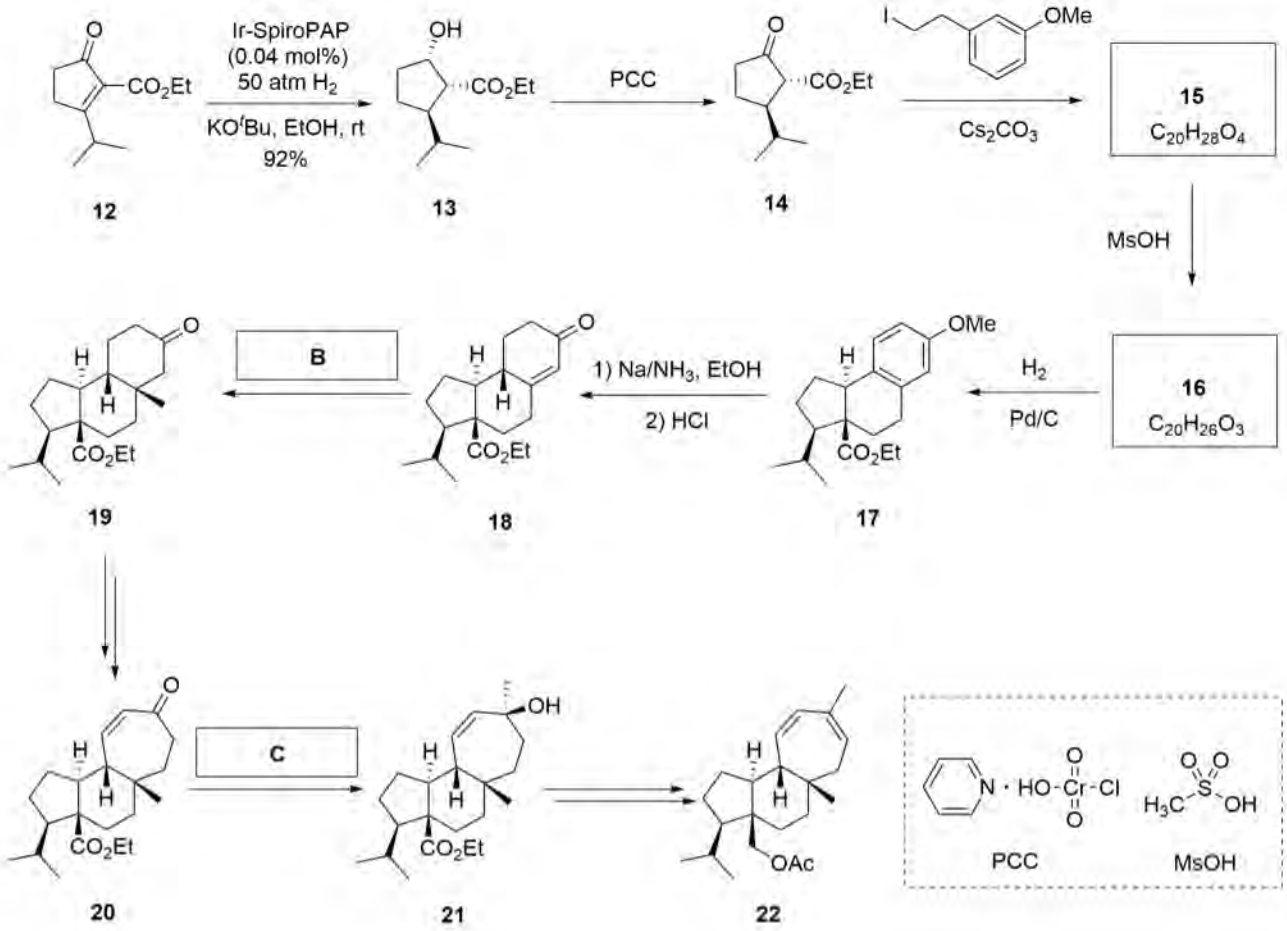
Note:

Ar = 3, 5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

8.4	**Write** the oxidation number of Ir in the catalyst Ir-SpiroPAP.	2.0 pt

8.5	**Write** the number of valence electrons of d orbitals for metal Ir in the catalyst Ir-SpiroPAP.	2.0 pt

The chiral spiro catalyst Ir-SpiroPAP was used for the asymmetric total synthesis of Mulinane-type diterpene **22** as shown below.



8.6	**Draw** the structures of **15** and **16**, including the appropriate stereochemistry.	8.0 pt

8.7	From the following reagents, **choose** the best for **B**. (a) $MeLi/CeCl_3$ (b) MeLi/CuI (c) $MePh_3P^+I^-$, ^nBuLi (d) $Me_3S^+I^-$, NaH	2.0 pt

8.8	From the following reagents, **choose** the best for **C**. (a) $MeLi/CeCl_3$ (b) MeLi/CuI (c) $MePh_3P^+I^-$, ^nBuLi (d) $Me_3S^+I^-$, NaH	2.0 pt

Amazing Chiral Spiro Catalyst

10% of the total									
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Total**
Points	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
Score									

Part A

8.1 (16.0 pt)

1(4.0 pt)	**2**(4.0 pt)
4(4.0 pt)	**5**(4.0 pt)

8.2 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

8.3 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

Part B

8.4 (2.0 pt)

_____

8.5 (2.0 pt)

_____

8.6 (8.0 pt)

15(4.0 pt)	**16**(4.0 pt)

8.7 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

8.8 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

Q9-1

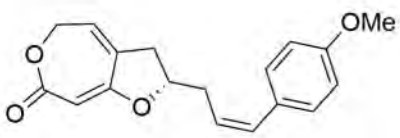
English (Official)

Total Synthesis of Capitulactone

9% of the total					
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	**Total**
Points	24	2	16	2	**44**
Score					

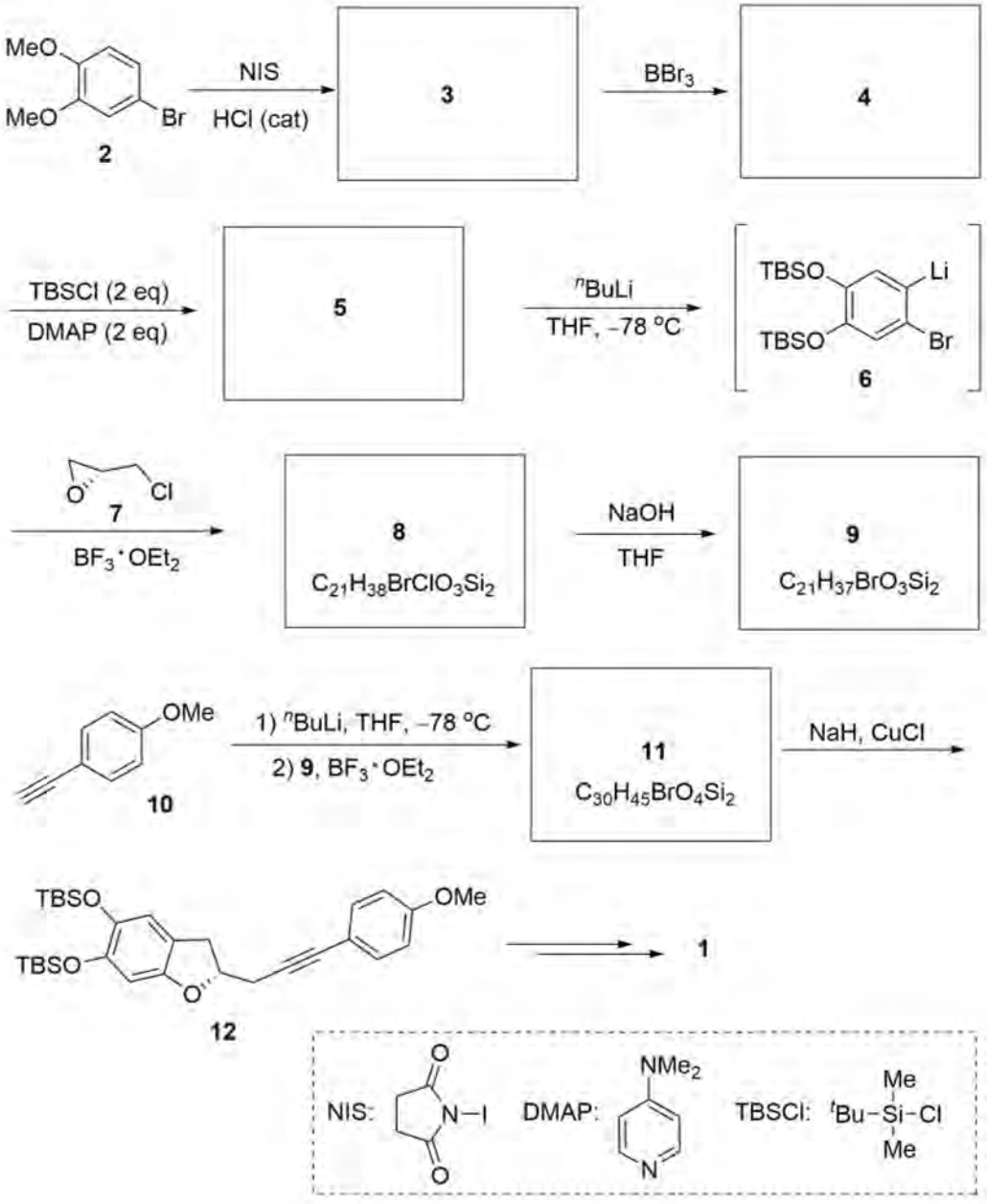
The plant of *Curculigo capitulata* grows in the Southern China and has long been used in traditional Chinese herbal medicine for the treatment of many diseases. Capitulactone (**1**) was isolated from the roots of *Curculigo capitulata*. Its structure with absolute configuration was unambiguously established by a combination of spectroscopic data and total synthesis.

Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

The total synthesis of **1** began with the iodination of commercially available 4-bromoveratrole **2** through a key intermediate **12** as shown in the following scheme.



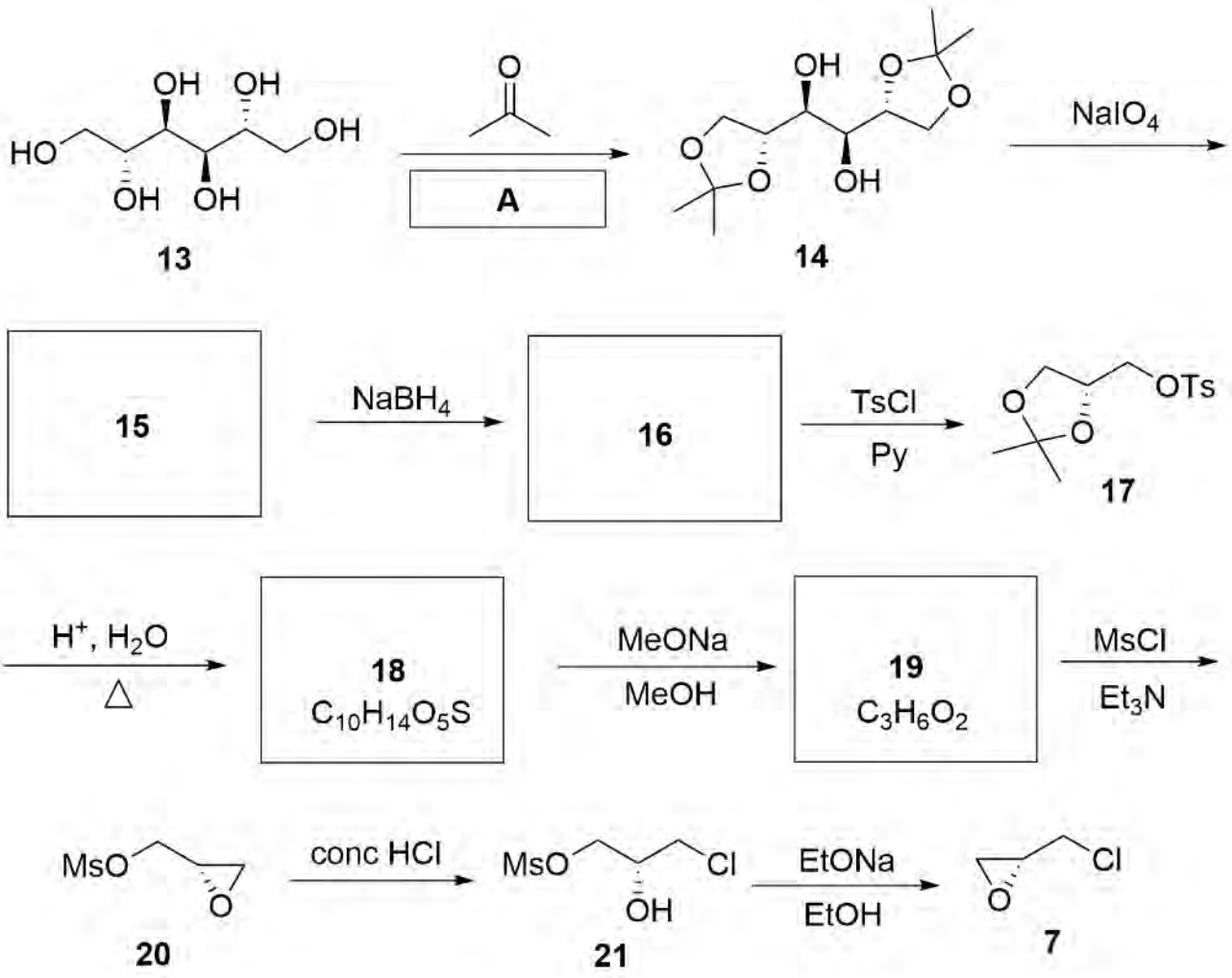
Note:

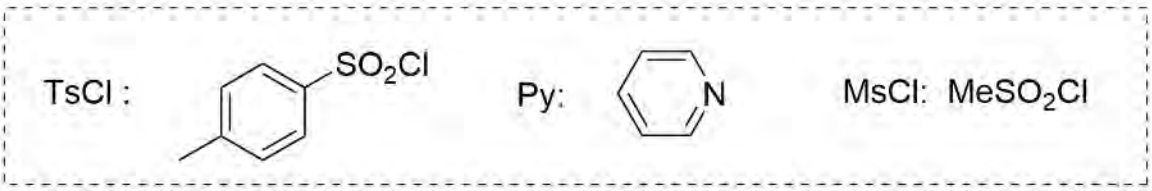
cat = catalyst

eq = equivalent

9.1	**Draw** the structures of compounds **3-5**, **8**, **9** and **11** and show the stereochemistry of any stereocenters.	24.0 pt

(*R*)-Epichlorohydrin (**7**) was prepared from (+)-mannitol (**13**) through a route as shown below.





Note:

eq = equivalent

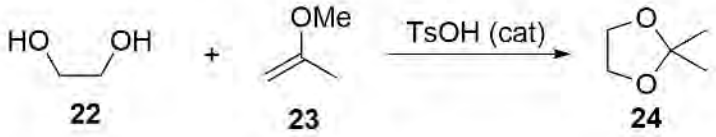
conc = concentrated

9.2 From the following conditions, **choose** the best for **A**. 2.0 pt

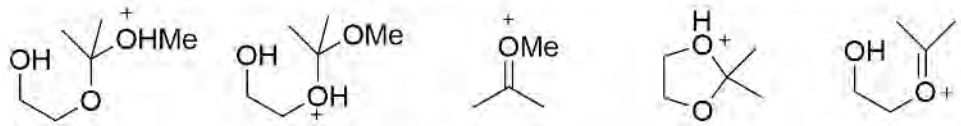
(a) Pyridine
(b) 5% KOH/H_2O
(c) 1% HCl/H_2O
(d) Anhydrous $ZnCl_2$

9.3 **Draw** the structures of intermediate products **15, 16, 18** and **19** and show the stereochemistry of any stereocenters. 16.0 pt

The diketal **14** can also be prepared by treating (+)-mannitol (**13**) with 2-methoxypropene (**23**) in the presence of catalytic amount of tolunesulfonic acid (TsOH) in anhydrous toluene. The model reaction is shown below.



22 **23** **24**



I **II** **III** **IV** **V**

9.4 The proposed mechanism for this reaction involves key intermediates (**I**-**V**) as shown above, **choose** the correct order of the formation of the key intermediates during the reaction process. 2.0 pt

(a) **I, II, III, IV, V**
(b) **III, II, I, V, IV**
(c) **III, I, II, IV, V**
(d) **III, I, II, V, IV**

Total Synthesis of Capitulactone

9% of the total					
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	**Total**
Points	24	2	16	2	**44**
Score					

9.1 (24.0 pt)

3 (4.0 pt)	**4** (4.0 pt)
5 (4.0 pt)	**8** (4.0 pt)

9.1 (cont.)

9 (4.0 pt)	**11**(4.0 pt)

9.2 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

9.3 (16.0 pt)

15 (4.0 pt)	**16** (4.0 pt)
18 (4.0 pt)	**19** (4.0 pt)

9.4 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

[Marking Scheme] Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19

1.1 (1.0 pt)

(d)

1.2 (1.0 pt)

(a)

1.3 (4.0 pt)

The volume of a gold nanoparticle:

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{30.0 \times 10^{-7}}{2}\right)^3 = 1.41 \times 10^{-17}\ \text{cm}^3 \text{ or } 1.41 \times 10^{-23}\ \text{m}^3$$

The mass of a gold nanoparticle:

$$m_{NP} = \rho V_{NP} = 19.3 \times 1.41 \times 10^{-17} = 2.72 \times 10^{-16}\ \text{g}$$

The number of gold atoms in each particle:

$$N = \frac{m_{NP}}{AW_{Au}} \cdot N_A = \frac{2.72 \times 10^{-16}}{197.0} \times 6.022 \times 10^{23} = 8.31 \times 10^5$$

OR

$$N = \frac{V_{NP}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\pi\rho N_A D^3}{6M} = \frac{3.14 \times 19.3 \times 6.022 \times 10^{23} \times (30.0 \times 10^{-7})^3}{6 \times 197.0} = 8.34 \times 10^5$$

OR

The volume of a gold nanoparticle:

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{30.0 \times 10^{-7}}{2}\right)^3 = 1.41 \times 10^{-17}\ \text{cm}^3 \text{ or } 1.41 \times 10^{-23}\ \text{m}^3$$

The mass of each gold atom:

$$m = \frac{AW_{Au}}{N_A} = \frac{197.0}{6.022 \times 10^{23}} = 3.271 \times 10^{-22}\ \text{g}$$

The volume of each gold atom:

$$V_{\text{atom}} = \frac{m}{\rho} = \frac{3.271 \times 10^{-22}}{19.3} = 1.69 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

The number of gold atoms in each particle:

$$N = \frac{V_{NP}}{V_{\text{atom}}} = \frac{1.41 \times 10^{-17}}{1.69 \times 10^{-23}} = 8.34 \times 10^5$$

1.4 (4.0 pt)

The total number of gold atoms:

$$N_{\text{Total}} = \frac{5.2 \times 10^{-3}}{394} \times 6.022 \times 10^{23} = 7.9 \times 10^{18}$$

The concentration of gold nanoparticles:

$$C = \frac{N_{\text{Total}}}{NVN_A} = \frac{7.9 \times 10^{18}}{8.34 \times 10^5 \times 100 \times 10^{-3} \times 6.022 \times 10^{23}} = 1.6 \times 10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

The extinction coefficient:

$$\varepsilon = \frac{A}{lC} = \frac{0.800}{1 \times 1.6 \times 10^{-10}} = 5.0 \times 10^9\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

1.5 (4.0 pt)

$$A_1 = \varepsilon l C_1 = \varepsilon l \frac{0.10 C_x}{1.0} = 0.400$$

$$A_2 = \varepsilon l C_2 = \varepsilon l \frac{0.10 C_x + 2.0 \times 0.10}{1.0} = 0.900$$

OR $$\frac{0.400}{0.900} = \frac{\frac{0.10 C_x}{1.0}}{\frac{0.10 C_x + 2.0 \times 0.10}{1.0}}$$

$$C_x = 1.6\ \mu\text{g mL}^{-1}$$

[Marking Scheme] Chromium in Ancient and Modern Times

2.1 (2.0 pt)

A: 8 B: 16

2.2 (1.0 pt)

Fe (or iron)

2.3 (6.0 pt)

Fe^{3+} : 7, Cr^{3+} : 9

Solution 1:

Assume there are x Fe ions (including Fe^{2+} and Fe^{3+}) and y Cr^{3+} ions in a cubic cell, then

$$\frac{x}{y} = \frac{63.6 \times (52.00 \times 2 + 16.00 \times 3)}{36.4 \times (55.85 \times 2 + 16.00 \times 3)}$$

which gives the result: $\frac{x}{y} = 1.66$

Considering that the total amount of the cations in each crystal cell is 24, it can be obtained

$$(1 + 1.66)y = 24$$

which gives the result: $y \approx 9$

Thus, the amount of Fe^{3+} occupying the octahedral vacancies is

$$16 - 9 = 7$$

Solution 2:

Assume there are x Fe ions (including Fe^{2+} and Fe^{3+}) in the final compound, then, the number of Cr^{3+} should be $3-x$ because the summary of A+B should be 3 in AB_2O_4, and the formula of the compound should be $Fe_xCr_{3-x}O_4$, then

$$\frac{x}{3-x} = \frac{63.6 \times (52.00 \times 2 + 16.00 \times 3)}{36.4 \times (55.85 \times 2 + 16.00 \times 3)} = \frac{5}{3}$$

which gives the result: $x = 1.875$

Accordingly, Fe^{2+} in the tetrahedral vacancies is 1, and the number of Fe^{3+} in the octahedral vacancies is

$$x - 1 = 1.875 - 1 = 0.875$$

and the number of Cr^{3+} occupying the octahedral is

$$3 - x = 3 - 1.875 = 1.125$$

In one unit cell, there are 8 Fe^{2+}, thus the numbers of Fe^{3+} and Cr^{3+} are

$$\frac{8}{1} \times 0.875 = 7 \quad \text{and} \quad \frac{8}{1} \times 1.125 = 9$$

respectively.

2.4 (1.0 pt)

Na_2CrO_4

2.5 (2.0 pt)

$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + H_2O + 2NaHSO_4$

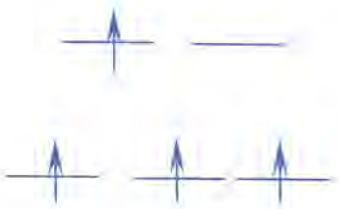
2.6 (1.0 pt)

(A)

2.7 (1.0 pt)

(B)

2.8 (5.0 pt)



CFSE $= 0 - E_{\text{octa}} = 0 - [(-2/5\Delta_o) \times 3 + 3/5\Delta_o] = 3/5\Delta_o = 9600\ \text{cm}^{-1}$

2.9 (2.0 pt)
$\mu = \sqrt{4(4+2)}\,\mu_{\mathrm{B}} = 4.9\,\mu_{\mathrm{B}}$

[Marking Scheme] Capture and Transformation of Carbon Dioxide

3.1 (2.0 pt)
A: $CaCO_3$ **B**: CaO

3.2 (5.0 pt)

step 1: (2a) $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

or $2OH^- + CO_2 \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

(2b) $NaOH + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3$

or $OH^- + CO_2 \longrightarrow HCO_3^-$

or $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$

or $CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2HCO_3^-$

step 2: (2c) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$

(2d) $NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + NaOH + H_2O$

step 3: (2e) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

3.3 (2.0 pt)

A: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

C: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

3.4 (3.0 pt)

1 $H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$

2 $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3$

3 $H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$

3.5 (2.0 pt)
[✓] (a) [ ] (b) [ ] (c) [✓] (d) [ ] (e)

3.6 (8.0 pt)

Rate of H^+ production:

$r(H^+) = 60\ \text{s min}^{-1} \times 2.00\ \text{A}/(96485\ \text{C mol}^{-1})$

$= 1.24 \times 10^{-3}\ \text{mol min}^{-1} = 1.24\ \text{mmol min}^{-1}$

Input rate of HCO_3^- to zone B:

$r(HCO_3^-) = 0.10\ \text{mol L}^{-1} \times 10.0\ \text{mL min}^{-1} = 1.0\ \text{mmol min}^{-1}$

Input rate of CO_3^{2-} to zone B:

$r(CO_3^{2-}) = 0.050\ \text{mol L}^{-1} \times 10.0\ \text{mL min}^{-1} = 0.50\ \text{mmol min}^{-1}$

$H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$ $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + H_2O$

The amount of dissolved CO_2 in the flow:

$10.0\ \text{mL min}^{-1} \times 0.033\ \text{mol L}^{-1} = 0.33\ \text{mmol min}^{-1}$

Rate of CO_2 production:

$r(CO_2) = r(H^+) - r(CO_3^{2-}) - 0.33\ \text{mmol min}^{-1}$

$= 1.24\ \text{mmol min}^{-1} - 0.50\ \text{mmol min}^{-1} - 0.33\ \text{mmol min}^{-1} = 0.41\ \text{mmol min}^{-1}$

3.7 (2.0 pt)
$Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{36}^{12+}$ or $Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{60}^{12-}$

3.8 (2.0 pt)

$Zn_{12}(C_4H_5N_2)_{24}$

3.9 (5.0 pt)

$$M_{Zn(C_4H_5N_2)_2} = [65.38 + (12.01 \times 4 + 1.01 \times 5 + 14.02 \times 2) \times 2]\ \text{g mol}^{-1} = 227.6\ \text{g mol}^{-1}$$

$$S = \frac{2 \times 4\pi r^2 \times N_A \times 1\ \text{g}}{12 \times M_{Zn(C_4H_5N_2)_2}}$$

$$= \frac{2 \times 4 \times 3.14 \times \left(\frac{1.16 \times 10^{-9}\ \text{m}}{2}\right)^2 \times 6.02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times 1\ \text{g}}{12 \times [65.38 + (12.01 \times 4 + 1.01 \times 5 + 14.01 \times 2) \times 2]\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$= \frac{50.8 \times 10^5}{12 \times 227.6}\text{m}^2 = 1.86 \times 10^3\ \text{m}^2$$

3.10 (7.0 pt)

Volume of one spherical cage:

$$V_{\text{Cage}} = (4/3) \times 3.14 \times (1.16\ \text{nm}/2)^3 = 0.817\ \text{nm}^3$$

Volume of the unit cell:

$$V_{\text{cell}} = (1.632\ \text{nm})^3 = 4.347\ \text{nm}^3$$

Porosity:

$$R = 2 \times V_{\text{Cage}}/V_{\text{cell}} = 2 \times 0.817\ \text{nm}^3/4.347\ \text{nm}^3 = 0.376$$

$$V_{\text{p}} = \frac{2 \times V_{\text{cage}} \times N_{\text{A}} \times 1\,\text{g}}{12 \times M_{\text{Zn(C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times N_{\text{A}} \times 1\,\text{g}}{6 \times M_{\text{Zn(C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2}}$$
$$= \frac{0.817 \times 10^{-21}\ \text{cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times 1\,\text{g}}{6 \times 227.6\ \text{g mol}^{-1}} = 0.360\ \text{cm}^3$$

3.11 (2.0 pt)

I (b) **II** (d)

3.12 (2.0 pt)

$\text{Zn(C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnCO}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$

or $\text{Zn(mIm)}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnCO}_3 + 2\text{HmIm}$

[Marking Scheme] A New Journey for Ancient Sulfur

4.1 (2.0 pt)

$3\,FeS_2 + 2\,O_2 \xrightarrow{\Delta} 6\,S + Fe_3O_4$ or $12\,FeS_2 + 8\,O_2 \xrightarrow{\Delta} 3\,S_8 + 4\,Fe_3O_4$

4.2 (4.0 pt)

(a) $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HI$

or

$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$

(b) $2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

or

$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

4.3 (4.0 pt)

$0.05122\,\text{mol}\,\text{L}^{-1} \times 50.00\,\text{mL} = 2.561\,\text{mmol}$

$\frac{1}{2} \times 0.1012\,\text{mol}\,\text{L}^{-1} \times 18.47\,\text{mL} = 0.9346\,\text{mmol}$

$(2.561\,\text{mmol} - 0.9346\,\text{mmol}) \times 10^{-3} \times 20 \times 32.06\,\text{g}\,\text{mol}^{-1} = 1.043\,\text{g}$

$\frac{1.043\,\text{g}}{(1.043\,\text{g} + 17.6\,\text{g})} \times 100\% = 5.59\%$

4.4 (3.0 pt)

(a) $S_8 + 16Li^+ + 16e^- \longrightarrow 8Li_2S$

(b) $Li \longrightarrow Li^+ + e^-$ or $16Li \longrightarrow 16Li^+ + 16e^-$

4.5 (1.0 pt)

$$\frac{8 \times 32.06}{16 \times 6.941} = 2.3$$

4.6 (5.0 pt)

The total energy of the LIB is $3.8\,\mathrm{V} \times 3.110\,\mathrm{A\,h} \times 3600\,\mathrm{s/h} = 4.25 \times 10^4\,\mathrm{J}$

Energy consumed by the mobile phone per hour is $\frac{4.25 \times 10^4\,\mathrm{J}}{22\,\mathrm{h}} = 1.93 \times 10^3\,\mathrm{J\,h^{-1}}$

The capacity of the ideal lithium-sulfur battery pack is

$$\frac{23\,\mathrm{g} \times 16 \times 96485\,\mathrm{C\,mol^{-1}}}{8 \times 32.06\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} = \frac{23\,\mathrm{g} \times 2 \times 96485\,\mathrm{C\,mol^{-1}}}{32.06\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1.4 \times 10^5\,\mathrm{C}$$

The total energy of the ideal lithium-sulfur battery pack is

$4.2\,\mathrm{V} \times 1.4 \times 10^5\,\mathrm{C} = 5.9 \times 10^5\,\mathrm{J}$

After a full charge, the new battery pack can provide energy for the phone to play videos continuously for: $\frac{5.9 \times 10^5\,\mathrm{J}}{1.93 \times 10^3\,\mathrm{J\,h^{-1}}} = 306\,\mathrm{h}$

4.7 (2.0 pt)

$(2n-2)\,\mathrm{Li} + \mathrm{Li_2S_n} \longrightarrow n\mathrm{Li_2S}$

4.8 (4.0 pt)

$Li_2S_6(I)(DME) \longrightarrow Li_2S_6(II)(DME)$

$\Delta G^{\ominus}_{I\longrightarrow II} = \Delta G^{\ominus}_{d1}(I) - \Delta G^{\ominus}_{d1}(II) = 20.68\ kJ\ mol^{-1} - 18.92\ kJ\ mol^{-1} = 1.76\ kJ\ mol^{-1}$

or

$\Delta G^{\ominus}_{I\longrightarrow II} = \Delta G^{\ominus}_{dr}(I) - \Delta G^{\ominus}_{dr}(II) = 45.13\ kJ\ mol^{-1} - 43.37\ kJ\ mol^{-1} = 1.76\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta G^{\ominus}_{I\to II} = -RT \ln K^{\ominus}_{I\to II}$

$K^{\ominus}_{I\to II} = \exp\left(-\frac{1.76\ kJ\ mol^{-1} \times 1000}{8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298.15\ K}\right) = 0.492$

$K^{\ominus}_{I\to II} = \frac{[Li_2S_6(II)]/c^{\ominus}}{[Li_2S_6(I)]/c^{\ominus}} = \frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = 0.492$

4.9 (5.0 pt)

$\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = 0.492$, $[Li_2S_6(II)] = 0.492[Li_2S_6(I)]$

$Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{[Li_2S_6]} = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{[Li_2S_6(I)] + [Li_2S_6(II)]}$$

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{1.492[Li_2S_6(I)]} = \frac{K_{d1}^{\ominus}(I)}{1.492}$$

or

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{3.03[Li_2S_6(II)]} = \frac{K_{d1}^{\ominus}(II)}{3.03}$$

or

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{[Li_2S_6(I)] + [Li_2S_6(II)]} = \frac{1}{\frac{1}{K_{d1}^{\ominus}(I)} + \frac{1}{K_{d1}^{\ominus}(II)}}$$

$Li_2S_6(I) \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$, $\Delta G_{d1}^{\ominus}(I) = -RT \ln K_{d1}^{\ominus}(I)$

$$K_{d1}^{\ominus}(I) = \exp\left(-\frac{20.68\,kJ\,mol^{-1} \times 1000}{8.314\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} \times 298.15K}\right) = 2.37 \times 10^{-4}$$

or

$Li_2S_6(II) \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$, $\Delta G_{d1}^{\ominus}(II) = -RT \ln K_{d1}^{\ominus}(II)$

$$K_{d1}^{\ominus}(II) = \exp\left(-\frac{18.92\,kJ\,mol^{-1} \times 1000}{8.314\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} \times 298.15K}\right) = 4.84 \times 10^{-4}$$

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{2.37 \times 10^{-4}}{1.492} = 1.59 \times 10^{-4}$$

or

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{4.84 \times 10^{-4}}{3.03} = 1.59 \times 10^{-4}$$

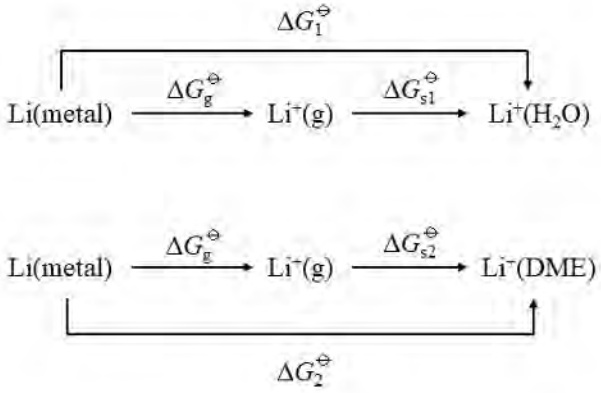
or

$$K_{d1}^{\ominus} = \frac{1}{\frac{1}{K_{d1}^{\ominus}(I)} + \frac{1}{K_{d1}^{\ominus}(II)}} = \frac{1}{\frac{1}{2.37 \times 10^{-4}} + \frac{1}{4.84 \times 10^{-4}}} = 1.59 \times 10^{-4}$$

4.10 (4.0 pt)

$$[Li_2S_6] > [LiS_6^-] > [LiS_3^\bullet] > [S_6^{2-}]$$

4.11 (6.0 pt)



$\Delta G_1^\ominus = \Delta G_g^\ominus + \Delta G_{s1}^\ominus \qquad (1)$

$\Delta G_2^\ominus = \Delta G_g^\ominus + \Delta G_{s2}^\ominus \qquad (2)$

$(2)-(1)$: $\Delta G_2^\ominus - \Delta G_1^\ominus = \Delta G_{s2}^\ominus - \Delta G_{s1}^\ominus$

$\mathrm{Li(metal)} \longrightarrow \mathrm{Li^+(H_2O)} + \mathrm{e^-}$, $\Delta G_1^\ominus = nFE^\ominus(\mathrm{Li^+(H_2O)/Li})$

$\mathrm{Li(metal)} \longrightarrow \mathrm{Li^+(DME)} + \mathrm{e^-}$, $\Delta G_2^\ominus = nFE^\ominus(\mathrm{Li^+(DME)/Li})$

$nFE^\ominus(\mathrm{Li^+(DME)/Li}) = nFE^\ominus(\mathrm{Li^+(H_2O)/Li}) - \Delta G_{s1}^\ominus + \Delta G_{s2}^\ominus$

$$E^\ominus(\mathrm{Li^+(DME)/Li}) = -3.040 - \frac{[(-116.9\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}) - (-114.6\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}})] \times 1000}{96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}} = -3.016\ \mathrm{V}$$

4.12 (5.0 pt)

Assume $[S_4^{2-}] = c_1$, the original concentration of Li_2S is c_0
According to the charge balance:

$$2c_0 = 1 \times [S_3^{\bullet -}] + 2 \times [S_4^{2-}] + 2 \times [S_5^{2-}] + 2 \times [S_6^{2-}] + 2 \times [S_7^{2-}] + 2 \times [S_8^{2-}]$$

$$2c_0 = 17.50c_1 + 1.00 \times 2c_1 + 4.50 \times 2c_1 + 55.00 \times 2c_1 + 5.00 \times 2c_1 + 0.75 \times 2c_1 = 150c_1$$

$$c_0 = 75c_1$$

According to the material balance:

$$c_0 + \frac{4.81\ \text{mg}}{32.07\ \text{g mol}^{-1} \times 10.00\ \text{mL}}$$

$$= 17.50 \times 3c_1 + 1.00 \times 4c_1 + 4.50 \times 5c_1 + 55.00 \times 6c_1 + 5.00 \times 7c_1 + 0.75 \times 8c_1$$

$$75c_1 + 0.0150\ \text{mmol mL}^{-1} = 450c_1$$

$$c_1 = 4.00 \times 10^{-5}\ \text{mmol mL}^{-1}$$

$$m(Li_2S) = 75 \times 4.00 \times 10^{-5}\ \text{mmol mL}^{-1} \times 10.00\ \text{mL} \times 45.96\ \text{g mol}^{-1} = 1.38\ \text{mg}$$

[Marking Scheme] Interconversion among Nitrogen Oxides

15% of the total											
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**Total**
Points	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
Score											

5.1 (4.0 pt)

Using the definition of $K_{c1} = \dfrac{[\mathrm{N_2O_2}]}{[\mathrm{NO}]^2}$, $[\mathrm{N_2O_2}] = K_{c1}\,[\mathrm{NO}]^2$ is obtained.

Thus, $r_+ = k_2\,[\mathrm{N_2O_2}]\,[\mathrm{O_2}] = k_2 K_{c1}\,[\mathrm{NO}]^2\,[\mathrm{O_2}]$

5.2 (4.0 pt)

Combining $K_{c1} = \exp(M - N/T)$, $k_2 = A_2 \exp\left(-\dfrac{E_{a,2}}{RT}\right)$ and $k_+ = k_2 K_{c1}$,

$k_+ = k_2 K_{c1} = A_2 \exp\left(-\dfrac{E_{a,2}}{RT}\right) \exp\left(M - \dfrac{NR}{RT}\right) = A_2 \exp(M) \exp\left(-\dfrac{E_{a,2} + NR}{RT}\right)$.

Comparing this equation with Arrhenius equation,

$A_+ = A_2 \exp(M)$ and $E_{a+} = E_{a,2} + NR$ are obtained.

5.3 (2.0 pt)

Calculation:

According to Arrhenius equation, $\ln \dfrac{k_+(T_2)}{k_+(T_1)} = \dfrac{E_{a+}}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$ is obtained.

Thus, $k_+\,(700\ \mathrm{K}) = 6.86 \times 10^5\ \mathrm{L^2\ mol^{-2}\ min^{-1}}$

5.4 (4.0 pt)
Calculation:
Because $\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ and $\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ do not change with temperature,
$\Delta_r H_m^{\ominus}(600\mathrm{K})$
$= \Delta_r H_m^{\ominus}(298\mathrm{K})$
$= 2\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{NO_2}, 298\mathrm{K}) - \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{NO}, 298\mathrm{K}) - \Delta_r H_m^{\ominus}(\mathrm{O_2}, 298\mathrm{K})$
$= -116.4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^{\ominus}(600\mathrm{K})$
$= \Delta_r S_m^{\ominus}(298\mathrm{K})$
$= 2S_m^{\ominus}(\mathrm{NO_2}, 298\mathrm{K}) - 2S_m^{\ominus}(\mathrm{NO}, 298\mathrm{K}) - S_m^{\ominus}(\mathrm{O_2}, 298\mathrm{K})$

$-146.6\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
For a thermostatic process, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, thus $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}\,(600\ \mathrm{K}) = -28.44\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
Using the equation of $K_p^{\ominus} = \exp(-\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}/RT)$, $K_p^{\ominus}\,(600\ \mathrm{K}) = 299.2$ is obtained.

5.5 (3.0 pt)
Calculation:
Using the equation of $\Delta_{\mathrm{r}}U_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus} - \sum \nu RT$ and $\sum \nu$ value of -1 ($\nu_{\mathrm{NO_2}} - \nu_{\mathrm{NO}} - \nu_{\mathrm{O_2}} = 2 - 2 - 1 = -1$),
$\Delta_{\mathrm{r}}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}\,(600\ \mathrm{K}) = -111.4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ is obtained.

5.6 (6.0 pt)
Calculation:

When chemical equilibrium is reached, $K_c = \dfrac{[\mathrm{NO_2}]_{\mathrm{eq}}^2}{[\mathrm{NO}]_{\mathrm{eq}}^2\,[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{eq}}}$ and $r_{-\mathrm{eq}} = r_{+\mathrm{eq}}$.

Thus, $r_{-\mathrm{eq}} = r_{+\mathrm{eq}} = k_+[\mathrm{NO}]_{\mathrm{eq}}^2\,[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{eq}} = k_+\dfrac{[\mathrm{NO_2}]_{\mathrm{eq}}^2}{K_c} = k_-\,[\mathrm{NO_2}]_{\mathrm{eq}}^2$

Therefore, $r_- = k_-\,[\mathrm{NO_2}]^2$

Using the equation of $K_c = K_p^{\ominus}\left(\dfrac{RT}{p^{\ominus}}\right)^{-\sum_B \nu_B}$ and $K_p^{\ominus}\,(600\ \mathrm{K})$ value of 299.2, $K_c = 1.49\times10^4$ L mol^{-1} is obtained.
According to $k_- = k_+/K_c$, the value of k_- is calculated to be 44.4 L mol^{-1} min^{-1} If the $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K})$ value is used as 350.0, the result should be 38.0.

5.7 (4.0 pt)
Calculation:
According to the stoichiometry of the reaction and setting $p_{\mathrm{NO_2}} = 0.8p_0$, $p_{\mathrm{NO}} = 0.2p_0$ and $p_{\mathrm{O_2}} = 0.1p_0$ are obtained.

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left(p_{\mathrm{NO_2}}/p^{\ominus}\right)^2}{\left(p_{\mathrm{NO}}/p^{\ominus}\right)^2\left(p_{\mathrm{O_2}}/p^{\ominus}\right)} = \frac{\left(0.8p_0/p^{\ominus}\right)^2}{\left(0.2p_0/p^{\ominus}\right)^2\left(0.1p_0/p^{\ominus}\right)} = \frac{160p^{\ominus}}{p_0}$$

Therefore, $p_0 = 53.5$ kPa. $p_{\mathrm{total}} = p_{\mathrm{NO_2}} + p_{\mathrm{NO}} + p_{\mathrm{O_2}} = 1.1p_0 = 58.8$ kPa
If the $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K})$ value is used as 350.0, the result of 50.3 kPa is obtained.

5.8 (6.0 pt)

The given mechanism involves a pre-equilibrium:

$r_{S+1} = r_{S-1}, k_{S+1}\left[O_2\right]\theta_v^2 = k_{S-1}\theta_O^2, \theta_O/\theta_v = \left(k_{S+1}\left[O_2\right]/k_{S-1}\right)^{0.5}$

$r_{S+2} = r_{S-2}, k_{S+2}[NO]\theta_v = k_{S-2}\theta_{NO}, \theta_{NO}/\theta_v = k_{S+2}[NO]/k_{S-2}$

$r_{S+4} = r_{S-4}, k_{S+4}\theta_{NO_2} = k_{S-4}\left[NO_2\right]\theta_v, \theta_{NO_2}/\theta_v = k_{S-4}\left[NO_2\right]/k_{S+4}$

Because $\theta_v + \theta_{NO} + \theta_{NO_2} + \theta_O = 1$, using the ratios among these coverages,

$\theta_v = \dfrac{1}{1 + \left(k_{S+1}\left[O_2\right]/k_{S-1}\right)^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2} + k_{S-4}\left[NO_2\right]/k_{S+4}}$ is obtained.

5.9 (4.0 pt)

(B)

5.10 (6.0 pt)

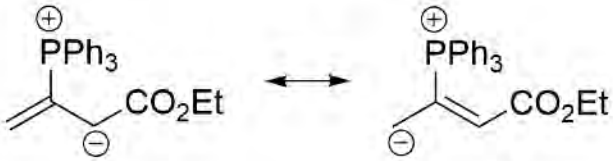
(B)

[Marking Scheme] Enabling Phosphines

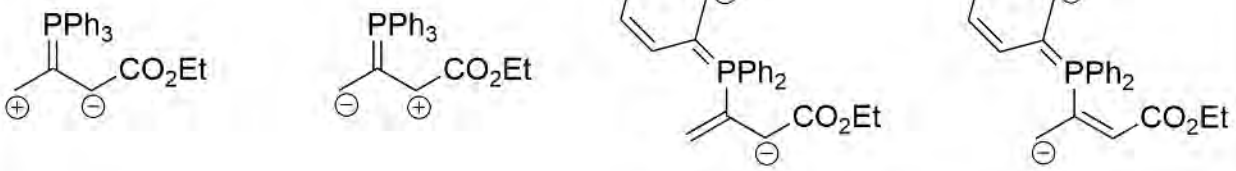
6.1 (3.0 pt)

R

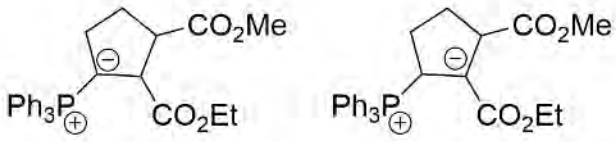
6.2 (6.0 pt)



A **A'**

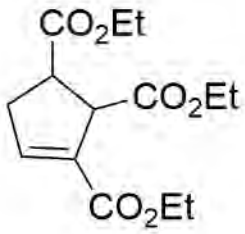


6.3 (8.0 pt)

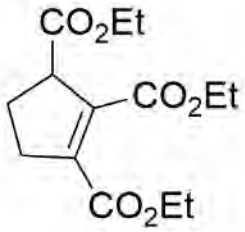


B' **C'**

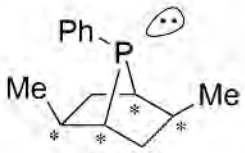
6.4 (5.0 pt)



6



6.5 (6.0 pt)



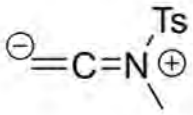
P2

6.6 (3.0 pt)
90:10

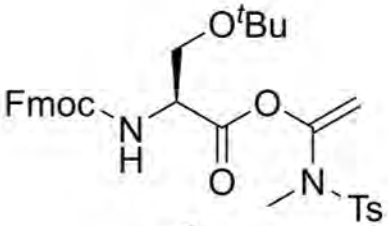
6.7 (5.0 pt)
(d)

Organic Molecules in Life

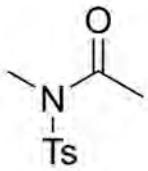
7.1 (12.0 pt)



7

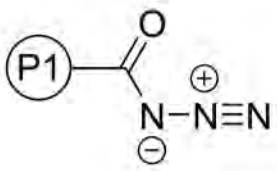


9



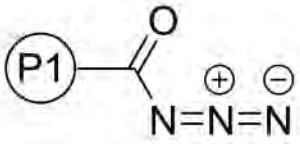
12

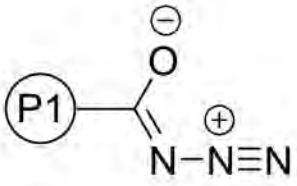
7.2 (8.0 pt)

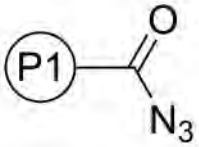


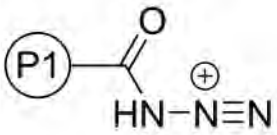
15

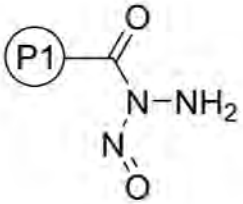
16



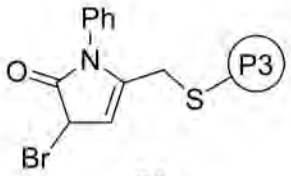




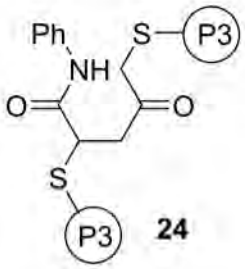




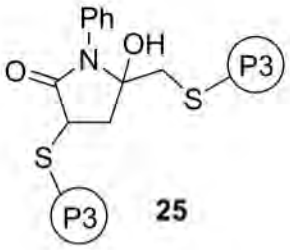
7.3 (12.0 pt)



21



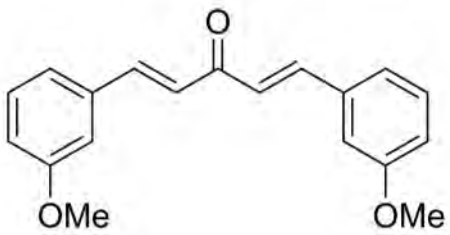
24



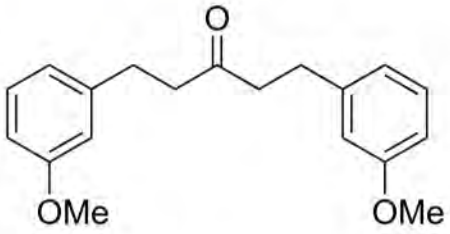
25

[Marking Scheme] Amazing Chiral Spiro Catalyst

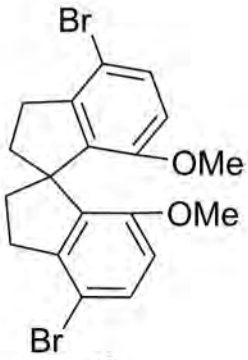
8.1 (16.0 pt)



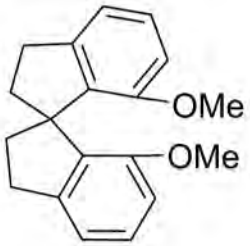
1



2



4



5

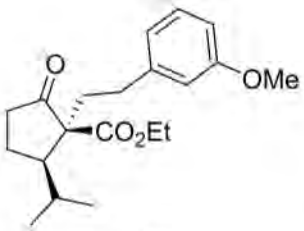
8.2 (2.0 pt)
(c)

8.3 (2.0 pt)
(b)

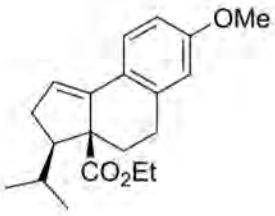
8.4 (2.0 pt)
Ir(III) or +3

8.5 (2.0 pt)
6

8.6 (8.0 pt)



15



16

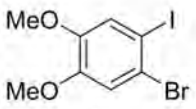
8.7 (2.0 pt)
(b)

8.8 (2.0 pt)
(a)

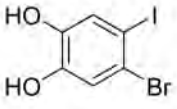
[Marking Scheme] Total Synthesis of Capitulactone

9% of the total					
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	**Total**
Points	24	2	16	2	**44**
Score					

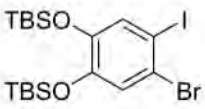
9.1 (24.0 pt)



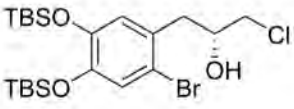
3



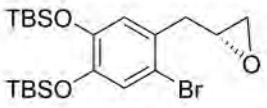
4



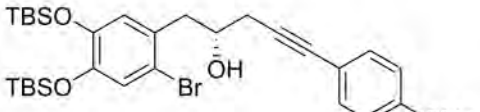
5



8



9

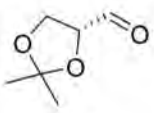


11

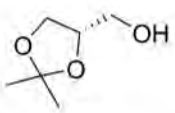
9.2 (2.0 pt)

(d)

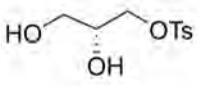
9.3 (16.0 pt)



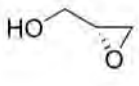
15



16



18



19

9.4 (2.0 pt)
(b)

Teil 3

Anhang

Die deutsche Mannschaft in Tianjin

Die Mannschaft wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Tim Enders, Goetheschule Ilmenau (Thüringen)

Mats Budäus, Gymnasium Oberursel (Hessen)

Frederike Saal, Latina August Hermann Francke Landesgymnasium Halle/Saale (Sachsen-Anhalt)

Maximilian Kordisch, Wilhelm-Ostwald-Gymnasium Leipzig (Sachsen)

Gioia Bannier, Internatsschule Schloss Hansenberg Geisenheim (Hessen)

Anna-Yaroslava Bodnar, Heinrich-Hertz-Gymnasium Berlin (Berlin)

Georg Christian Sommerer, Lise-Meitner-Schule (OSZ Chemie, Physik und Biologie) Berlin

Nikolas Rieger, Landesgymnasium für Hochbegabte Schwäbisch Gmünd (Baden-Württemberg)

Felix Schubert, Albert-Schweitzer-Gymnasium Erfurt (Thüringen)

Richard Michalowski, Georg-Cantor-Gymnasium Halle a.d. Saale (Sachsen-Anhalt)

Chantal Schlenther, Ökumenisches Domgymnasium Magdeburg (Sachsen-Anhalt)

Janne Maximilian Glüsen, Städtisches Cecilien-Gymnasium Düsseldorf (Nordrhein-Westfalen)

Konrad Jannes Köhler, Wilhelm-Ostwald-Gymnasium Leipzig (Sachsen)

Alexander Csaba Baumgarten, Heinrich-Hertz-Gymnasium Berlin

Paul Gärtner, Werner-von-Siemens-Gymnasium Magdeburg (Sachsen-Anhalt)

An der digitalen **54. Internationalen Chemie-Olympiade 2022 in Tianjin** nahmen 81 Länder mit insgesamt 323 Schülerinnen und Schülern sowie eine beobachtende Nationen teil. Das deutsche, österreichische und schweizer Team trafen sich zum Wettbewerb in Basel (Schweiz).

Die Schüler der deutschen Mannschaft:

Mats Budäus	(Rang 49) Silbermedaille
Tim Enders	(Rang 63) Silbermedaille
Felix Schubert	(Rang 137) Bronzemedaille
Frederike Saal	(Rang 151) Bronzemedaille

Deutsche Delegation:

Dr. Uta Purgahn (Invigilator), Kasimir Merlin Philipp (Invigilator), Dr. Felicitas Niekiel (Mentor), Maximilian Fellert (Mentor) und Dr. Frank Witte (Head Mentor).

Die deutsche Mannschaft bei der IChO 2022 in Basel:

v.l.n.r.: Maximilian Fellert, Dr. Felicitas Niekiel, Kasimir Merlin Philipp, Tim Enders, Felix Schubert, Frederike Saal, Mats Budäus, Dr. Uta Purgahn

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam		
	Olaf Börnsen		
	Peter Koscher		
	Alexander Kud		
1975	Karin Heimes	(Anerkennung)	Marburg
	Rainer Nowak		Bonn
	Jens-Uwe Voß		Kiel
	Armin Wagner	(Anerkennung)	Marburg
1976	Eckart Kaufmann	(Anerkennung)	Bad-Pyrmont
	Gerhard Sextl	(Anerkennung)	Traunstein
	Frank Thalacker	(Anerkennung)	Bad Gandersheim
	Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung)	Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bührer	(Bronze)	Mühlacker
	Hans Jürgen Kölsch	(Bronze)	Mannheim
	Bernd Lamatsch	(Bronze)	Karlsruhe
	Helmut Sitzmann	(Bronze)	Schopp
1978	Christian Griesinger	(Bronze	Leibniz-Schule, Offenbach
	Hans Jürgen Kölsch	(Gold)	Lessing Gymnasium, Mannheim
	Bernd Lamatsch	(Bronze)	Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe
	Matthias Niemeyer	(Bronze)	Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger		Leibniz-Schule, Offenbach
	Siegfried Labeit		Lieselotte Gymnasium, Mannheim
	Bernd Lamatsch	(Bronze)	Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe
	Matthias Niemeyer	(Silber)	Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer	(Silber)	Ottenhöfen
	Manfred Lehn	(Silber)	Jacob-Grimm-Schule, Bebra
	Thilo Levante	Silber)	Grenzach-Wyhlen
	Rüdiger Kock	(Silber)	Nordholz
1981	Thilo Levante	(Bronze)	Grenzach-Wylen
	Thomas Meyer	(Bronze)	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss
	Carsten Spanka	(Bronze)	Hamburg
	Thomas Szyperski	(Silber)	Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst	(Silber, Platz 22)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg
	Manfred Lehn	(Gold, Platz 1)	Jacob-Grimm-Schule, Bebra
	Thomas Meyer	(Silber, Platz 11)	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss
	Thomas Szyperski	(Gold, Platz 6)	Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres	(Gold, Platz 7)	Kepler-Gymnasium, Ulm
	Matthias Ernst	(Silber, Platz 22)	Theodor-Heuss-Gymn., Freiburg
	Udo Grieser	(Bronze, Platz 27)	Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim
	Götz Uhrig	(Gold, Platz 2)	Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda	(Silber, Platz 14)	Goerdeler-Gymn., Delbrück-Boke
	Roland Püschel	(Silber, Platz 22)	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss
	Jürgen Schleucher	(Gold, Platz 1)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau
	Patrick Weiß	(Gold, Platz 3)	Illtalgymnasium, Wustweiler

1985	Bernd Eggen	(Gold, Platz 3)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen
	Jürgen Schleucher	(Gold, Platz 10)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau
	Thomas Müller	(Bronze, Platz 42)	Gymnasium am Wall, Kirchlinteln
	Alexander Veit	(Silber, Platz 17)	Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer	(Gold, Platz 10)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel
	Jens Christophers	(Silber, Platz 12)	Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven
	Thomas Fuhrmann	(Bronze, Platz 30)	Kaiserin-Friedrich-Schule, BadHomburg
	Alexander Veit	(Silber, Platz 21)	Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann	(Bronze, Platz 52)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg
	Lars Riedel	(Silber, Platz 35)	Städt. Gymnasium, Borghorst
	Carsten Schmuck	(Silber, Platz 14)	Städt. Gymnasium, Heißen
	Jörg Wöhl	(Gold, Platz 1)	Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker	(Gold, Platz 6)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein
	Kai Exner	(Silber, Platz 20)	Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden
	Jan-Dierk Grundwaldt	(Silber, Platz 18)	Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel
	Roland Sander	(Silber, Platz 29)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl	(Gold, Platz 7)	Jugendd.-Christopherussch., Braunschw.
	Jens Piontkowski	(Gold, Platz 3)	Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst
	Arno Steinig	(Gold, Platz 10)	Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg
	Alexander Zapf	(Bronze, Platz 40)	Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber	(Gold, Platz 12)	Städt. Gymnasium, Haltern
	Rainer Riedel	(Bronze, Platz 58)	Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim
	Frank Sobott	(Silber, Platz 24)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg
	Frank Steffen	(Gold, Platz 3)	Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt	(Bronze, Platz 54)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa
	Andreas Meiser	(Bronze, Platz 52)	Realgymnasium, Puttlingen
	Thomas Neff	(Silber, Platz 24)	Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönnheim
	Johannes Zipfel	(Gold, Platz 13)	Fürstenberg-Gymn., Donaueschingen
1992	Arneth Borros	(Silber, Platz 22)	Humboldt-Schule, Bad Homburg
	Till Opatz	(Bronze, Platz 56)	Humboldt-Schule, Oberursel
	Christian Schröppel	(Bronze, Platz 58)	Clavius-Gymnasium, Bamberg
	Bernd Straub	(Silber, Platz 26)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber	(Gold, Platz 1)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven
	Richard Ohnsorge	(Bronze, Platz 94)	Werner-Heisenberg-Gym., Gönnheim
	Greta Patzke	(Gold, Platz 13)	Domgymnasium, Verden
	Bernd Straub	(Silber, Platz 36)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher	(Platz 105)	Chiemgau-Gymnasium, Waging
	Hendrik Heinz	(Silber, Platz 24)	Kepler-Gymnasium, Chemnitz
	Karin Kühnel	(Gold, Platz 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig
	Karsten Roeseler	(Silber, Platz 48)	Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark	(Gold, Platz 18)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach
	Moritz Bergmann	(Silber, Platz 46)	Gymnasium Christianeum, Hamburg
	Thoralf Krahl	(Silber, Platz 38)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Ulf Peters	(Silber, Platz 49)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin

1996	Christoph Germann	(Gold, Platz 17)	Karlsgymnasium, Stuttgart
	Erich Goll	(Bronze, Platz 65)	Albert-Einstein-Gym., Böblingen
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 21)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Jörg Wagler	(Silber, Platz 38)	Landkreisgymn. Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob	(Bronze, Platz 90)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 4)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Felix Plamper	(Gold, Platz 11)	Kepler-Gymnasium, Weiden
	Dmitrij Rappoport	(Gold, Platz 18)	Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand	(Gold, Platz 16)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lutz Dittrich	(Bronze, Platz 64)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder
	Mark Sevecka	(Gold, Platz 20)	Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut
	Hans Jakob Wörner	(Bronze, Platz 66)	Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka	(Bronze, Platz 96)	Gymnasium Athenaum, Stade
	Michael Müller	(Silber, Platz 60)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 10)	Deutsch.-Franz.-Gymasium, Freiburg
	Matthias Zimmer	(Silber, Platz 53)	Gymn. St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte	(Silber, Platz 62)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz
	Alexander Bunge	(Silber, Platz 65)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Michael Müller	(Silber, Platz 32)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Johannes Rauh	(Silber, Platz 37)	Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge	(Silber, Platz 58)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Dominik Ehni	(Bronze, Platz 92)	Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach
	Ulrich Lüßmann	(Platz 137)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Robert Totzauer	(Bronze, Platz 71)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel	(Silber, Platz 37)	Gymnasium Ernestinum, Coburg
	Peter Ledochowitsch	(Silber, Platz 73)	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin
	Lars Plate	(Silber, Platz 60)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Alexander Rodenberg	(Gold, Platz 27)	Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig	(Gold, Platz 18)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Richard Wendler	(Gold, Platz 22)	Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld
	Vladislav Kulikov	(Silber, Platz 61)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth
	Martin Dietterle	(Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell	(Gold, Platz 13)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Brehm	(Gold, Platz 29)	Goetheschule Ilmenau
	Lukas Reck	(Silber, Platz 41)	Karls-Gymnasium, Stuttgart
	Frank Biedermann	(Silber, Platz 62)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns	(Silber, Platz 46)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden
	Malte M. Gersch	(Silber, Platz 41)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer
	David Pöllmann	(Silber, Platz 50)	Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth
	Martin Thomas	(Silber, Platz 43)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch	(Silber, Rang 42)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer
	Marcel Haft	(Bronze, Rang 91)	Goetheschule Ilmenau
	Philipp Steininger	(Silber, Rang 61)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Thomas	(Gold, Rang 23)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

2007	Dimitri Loutchko	(Gold, Rang 6)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Christian Oberender	(Silber, Rang 81)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Stefan Pusch	(Silber, Rang 60)	Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
	Philipp Steininger	Gold, Rang 16)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer	(Bronze, Rang 87)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Markus Mittnenzweig	(Bronze, Rang 88)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Peter Pinski	(Bronze, Rang 147)	Max-Planck-Gymnasium, Trier
	Stefan Pusch	(Gold, Rang 8)	Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger	(Silber, Rang 39)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Yorck Mohr	(Bronze, Rang 109)	Rabanus-Maurus-Gymasium, Mainz
	Matthias Schmid	(Silber, Rang 60)	Gymnasium Füssen
	Martin Strebl	(Gold, Rang 28)	Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger	(Silber, Rang 37)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Manuel Eberl	(Silber, Rang 48)	Gymnasium Dingolfing, Dingolfing
	Leonard Hasenclever	(Silber, Rang 67)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lukas Wagner	(Bronze, Rang 129)	Max-Planck-Gymnasium, Trier
2011	Florian Berger	(Gold, Rang 14)	Haus Overbach, Jülich
	Toshiki Ishii	(Silber, Rang 74)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Georg Krause	(Silber, Rang 72)	Martin-Andersen-Nexö-Gym, Dresden
	Andreas Ohligschläger	(Bronze, Rang 111)	Freiherr-vom-Stein-Gym., Betzdorf
2012	Florian Berger	(Gold, Rang 1)	Haus Overbach, Jülich
	Toshiki Ishii	(Silber, Rang 40)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Patrick Pfaff	(Bronze, Rang100)	Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz
	Frederik Stein	(Silber, Rang 73)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2013	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 44)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig
	Can Kocer	(Silber, Rang 95)	Franziskusgymnasium, Lingen
	Morian Sonnet	(Silber, Rang 46)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
	Conrad Szczuka	(Bronze, Rang 136)	Erftgymnasium, Bergheim
2014	Georg Berger	(Bronze, Rang 109)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 29)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Anne Omlor	(Bronze, Rang 145)	Gymnasium am Krebsberg, Neunkir.
	Morian Sonnet	(Gold, Rang 19)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
2015	Georg Berger	(Gold, Rang 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Christoph Kirsch	(Bronze, Rang 134)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Felix Mende	(Hon.Mention, R. 198)	C.-F.-Gauß-Gymn., Frankfurt/O.
	Robert Rauschen	(Bronze, Rang 121)	A.-v.-Droste-Hülshoff-Schule, Münster
2016	Simon Lichtinger	(Silber, Rang 81)	Gymnasium Dingolfing
	Johnny A. Jimenez Siegert	(Bronze, Rang 107)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Leo Gitin	(Bronze, Rang 133)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig
	Paul Rathke	(Bronze, Rang 137)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2017	Alexei Torgashov	(Bronze, Rang 127)	Humboldtschule, Bad Homburg
	Xincheng Miao	(Bronze, Rang 129)	E.T.A. Hoffmann Gymnasium, Bamberg
	Franz Seckel	(Bronze, Rang 166)	Ulf-Merbold-Gymnasium, Greiz
	Johannes Günzl	(Bronze, Rang 175)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt

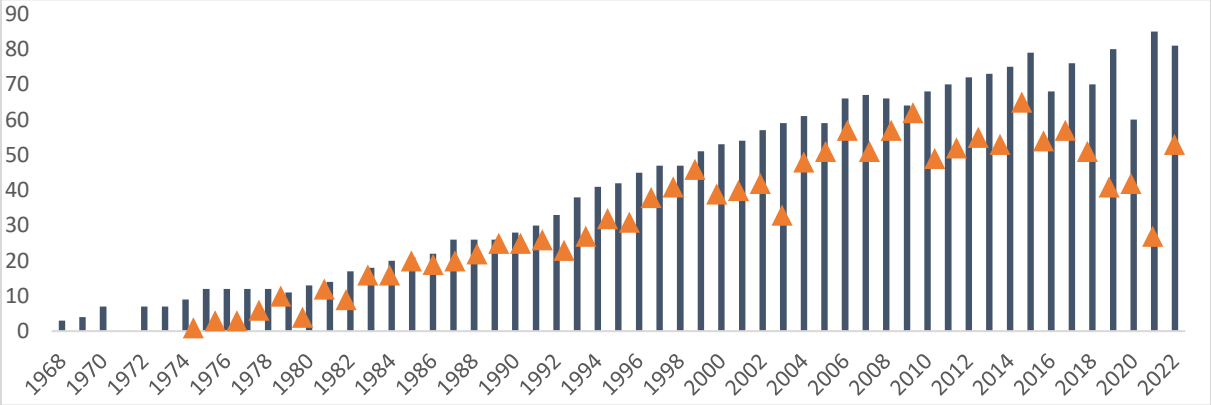
2018	Sebastian Witte	(Bronze, Rang 101)	Bismarck-Gymnasium, Genthin
	Thomas Froitzheim	(Bronze, Rang 164)	Otto-Hahn-Gymn., Bergisch Gladbach
	Roman Behrends	(Bronze, Rang 186)	Werner-von-Siemens-Gymn.,Magdeburg
	Lukas Lettmann	(Rang 234)	Städt. Gymn. Nepomucenum, Coesfeld
2019	Sebastian Witte	(Silber, Rang 57)	Bismarck-Gymnasium, Genthin
	Arina Schober	(Silber, Rang 75)	Gymnasium Donauwörth, Donauwörth
	Julius Domack	(Bronze, Rang 150)	Gymnasium Nieder-Olm, Nieder-Olm
	Paul Beurich	(Bronze, Rang 162)	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Riesa
2020	Maximilian Mittl	(Silber, Rang 40)	Carl-Orff-Gymnasium, Unterschleißheim
	Frederik Laurin Walter	(Silber, Rang 69)	Werner-von-Siemens Gymn., Magdeburg
	Linus Schwarz	(Bronze, Rang 78)	Landesgymnasium für Hochbegabte, Schwäbisch-Gmünd
	Tom Erik Steinkopf	(Bronze, Rang 119)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2021	Linus Schwarz	(Silber, Rang 55)	Landesgymnasium für Hochbegabte, Schwäbisch-Gmünd
	Tim Enders	(Silber, Rang 90)	Goetheschule, Ilmenau
	Johann Sora Blakytny	(Bronze, Rang 117)	Landesgymnasium für Hochbegabte, Schwäbisch-Gmünd
	Fynn Kessels	(Bronze, Rang 157)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2022	Mats Budäus	(Silber, Rang 49)	Gymnasium Oberursel
	Tim Enders	(Silber, Rang 63)	Goetheschule, Ilmenau
	Felix Schubert	(Bronze, Rang 134)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
	Frederike Saal	(Bronze, Rang 151)	Latina August Hermann Francke Landesgymnasium, Halle/Saale

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 422.

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
Albania																															
Argentina																											+	+	+	+	+
Armenia																															
Australia																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+
Austria							+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Azerbaijan																													o	o	
Bangladesh																															
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	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	•	+									
Ecuador																															
Egypt																															
El Salvador																															
Estonia																										+	+	+	+	+	+
Finland									o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
France												o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+
fYROM (Macedonia)																															
Georgia																															
Germany						o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Greece																+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hungary	+	+	•	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Iceland																															
India																													o	o	+
Indonesia																												o	+	+	+
Iran																									+	+	+	+	+	+	+
	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

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022								
Afghanistan																						o	+								
Albania																					o										
Argentina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+								
Armenia					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+								
Australia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Austria	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+								
Azerbaijan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+								
Bangladesh																				o		+	+								
Belarus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+									
Belgium	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+								
Brazil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Bulgaria	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Canada	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+								
China	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•								
Chinese Taipei	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Costa Rica									o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+								
Croatia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+									
Cuba		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+		+		+			+								
Cyprus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+								
Czech Rep.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+								
Czechoslovakia																															
Denmark	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
GDR																															
Ecuador																					o	o	+								
Egypt	o	o	+	+	+	+						+	+			o						o									
El Salvador												o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Estonia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Finland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
France	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+								
fYROM (Macedonia)												o	o	+	+	+	+	+	+	+	+		+								
Georgia													o	o	+	+	•	+	+	+	+	+	+								
Germany	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Ghana																			o												
Greece	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Hungary	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Iceland	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
India	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+								
Indonesia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Iran	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022								

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
Ireland																												o	o	+	+
Israel																															
Italy												+	+	+	+	+	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Japan																															
Yugoslavia						+	+	+	+					+	+	+	+	+	+												
Kazakhstan																												o	o	+	+
Kenya																													o		
Korea																								+	+	+	+	+	+	+	+
Kuwait															o	o		+	+	+	+	+			+	+	+	+	+		+
Kyrgyzstan																												o	o	+	
Liechtenstein																															
Latvia																							+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lithuania																							+	+	+	+	+	+	+	+	+
Luxembourg																															
Malaysia																															
Mali																															
Mexico																								+	+	+	+	+	+	+	+
Moldova																															
Mongolia																															
Montenegro																															
Nepal																															
Netherlands												+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
New Zealand																								+	+	+	+	+	+	+	+
Nigeria																															
Norway													o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+
Oman																															
Pakistan																															
Paraguay																															
Peru																															
Philippines																														o	
Poland	+	•	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+
Portugal																															
Qatar																															
Romania			+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GUS/Russ.Fed																								+	+	+	+	•	+	+	+
Saudi Arabia																															
Serbia																															
Singapore																			O	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Slovakia																									+	+	+	+	+	+	+
	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

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022									
Ireland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+									
Israel					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Italy	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+												
Japan			o	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+									
Yugoslavia			o																													
Kazakhstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Kenya		o																														
Korea	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Kuwait	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									o	O									
Kyrgyzstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Latvia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Liechtenstein										o	o	o	o	o	+	o																
Lithuania	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Luxembourg																		o	o	+		+	+									
Malaysia					o	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+									
Mali																			o		o											
Mexico	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Moldova					o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+									
Mongolia		o			o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+									
Montenegro													o	o	+	+		+	+	+	+	+	+									
Nepal																					o	o	+									
Netherlands	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
New Zealand	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+									
Nigeria								o			o	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+									
Norway	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Oman														o	o	+				o	o		+									
Pakistan					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Paraguay																					o	o	+									
Peru			o	o	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+									
Philippines																o	o	+	+	+	+	+	+									
Poland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Portugal		o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+									
Qatar																	o		o			+	+									
Romania	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+									
GUS/Russ.Fed	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+										
Saudi Arabia					o	o	+	+		o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Serbia											o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Singapore	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
Slovakia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+									
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022									

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
Slovenia																							+	+	+	+	+	+	+	+	+
South Africa																															
Spain										o																		+	+	+	+
Sweden						+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Switzerland																		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Syria																															
Tajikistan																															
Thailand																					o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Trinidad and Tobago																															
Turkey									o	+															o	+	+	+	+	+	+
Turkmenistan																															o
USSR			+	•	+	+	+	+	+	+	•		+	+	+	+	+	+	+	+	+		+								
Ukrainia																										+	+	+	+	+	+
United Arab Emirates																															
United Kingdom												o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
United States of America													o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+
Uruguay																													o	o	+
Uzbekistan																															
Venezuela														o		o									+	+	+	+	+	+	+
Vietnam																												+	+	+	+
	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

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022								
Slovenia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+								
South Africa															o	o	+	+	+	+		+	+								
Spain	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+								
Sri Lanka																			o	o	+	+	+								
Sweden	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+								
Switzerland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Syria									o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Tajikistan			o	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Thailand	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+								
Trinidad and Tobago																				o	o	+									
Turkey	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+		+	+	+	•	+	+								
Turkmenistan	o	o	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
USSR																															
Ukrainia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+								
United Arab Emirates																		o	o	+		+	+								
United Kingdom	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
United States of America	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Uruguay	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Uzbekistan												o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								
Venezuela	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+		+	+	+	+	+	+								
Vietnam	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022								

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte einer Mannschaft bis max. Rang 50 aufgestellt)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
IChO in	**RO**	**H**	**DDR**	**CS**	**PL**	**SU**	**A**	**BG**	**S**	**RO**	**D**	**CS**	**NL**	**H**	**FIN**
1	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15			* hors concourse						DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

IChO in	1989 **DDR**	1990 **F**	1991 **PL**	1992 **USA**	1993 **I**	1994 **N**	1995 **RC**	1996 **RUS**	1997 **CDN**	1998 **AUS**	1999 **T**	2000 **DK**
1	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YV	FIN	E	E	NZ	CY	YV
40						C	YV	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
IChO in	**IND**	**NL**	**GR**	**D**	**TPE**	**ROK**	**RUS**	**H**	**GB**	**J**	**TR**	**USA**
1	RC	RC	RC	RC	ROK	RC	RC	RC	TPE	RC	RC	TPE
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS	RUS	RC	T	ROK	ROK
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK	ROK	RUS	RUS
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS	J	RI	IND
5	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK	T	SGP	TPE	USA	RC
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D	BY	J	H	T	SGP
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T	VN	USA	CZ	SGP	J
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND	TPE	H	SGP	CDN	D
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H	H	IR	USA	H	H
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK	SGP	GB	IR	IR	UA
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO	RUS	TR	RI
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T	TR	IND	USA
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP	VN	PL	D	LT	CZ	BY
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR	GB	IR	IND	D	F	VN
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN	BY	IND	PL	PL	J	RO
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS	GB	TPE	LIT
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A	IND	D	CZ
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	D	BY	RI	SK	KZ
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN	RO	KZ	RA
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F	A	AUS	PL
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI	VN	VN	SK
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL	A	EST	TR	SK	RO	IR
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT	CDN	GB	A
.	UA	F	YV	A	J	IR	SGP	GB	UA	EST	BY	GB
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST	AUS	PL	AUS
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ	UA	A	IL
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK	F	LT	HR
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN	RA	EST	BR
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I	NZ	RA	CDN
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA	BY	UA	NZ
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ	KZ	FIN	TR
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM	BR	SLO	EST
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX	IL	I	LV
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ	HR	BR	F
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL	SLO	HR	ARM
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR	FIN	NZ	I
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR	DK	TM	NL
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ	NL	LV	TM
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK	E	S	DK
40	CH	YV	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S	I	NL	TJ
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV	LV	PE	YVA
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL	BG	PK	BG
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN	CR	TJ	SLO
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N	CH	E	CH
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E	IRL	MEX	FIN
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL	MEX	CH	MEX
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL	MGL	MGL	MGL
.	YV	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE	MAL	IL	T
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK	N	CY	PK
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO	S	BG	AZ

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

IChO in	2013 **RUS**	2014 **VN**	2015 **AZ**	2016 **GE**	2017 **T**	2018 **SK/CZ**	2019 **F**	2020 **TR**	2021 **J**	2022 **RC**	2023 **CH**	2024 **KSA**
1	RC	SGP	RC	RC	TPE	RC	ROK	RC	RC	RC		
.	ROK	UA	ROK	RUS	RC	USA	RUS	USA	RUS			
.	TPE	RUS	TPE	TPE	USA	ROK	RC	VN	TPE	VN		
.	USA	VN	SGP	RO	IR	SGP	USA	SGP	VN	J		
5	H	TPE	RO	ROK	VN	RUS	SGP	TPE	RO	TPE		
.	SGP	RC	RUS	IR	RUS	CZ	J	ROK	SGP	IR		
.	RUS	USA	J	IND	ROK	GB	VN	TR	TR	ROK		
.	PL	TR	IND	T	SGP	IND	T	RUS	USA	SGP		
.	UA	RO	USA	SGP	J	TPE	RO	GB	IND	USA		
10	IND	T	PL	J	T	VN	IND	IR	IR	T		
.	VN	IR	TR	PL	IND	UA	SLO	CZ	ROK	UZ		
.	T	PL	UA	H	RO	RO	TPE	J	T	IND		
.	BY	ROK	T	USA	RI	T	CZ	IL	PL	TR		
.	J	RI	KZ	BY	H	PL	GB	T	TM	RO		
15	KZ	J	IR	VN	GB	IR	UA	SRB	UZ	GB		
.	IR	BY	CS	KZ	PL	BR	WAN	PL	J	TM		
.	SK	GB	VN	BR	BY	H	IR	BR	IL	PL		
.	CZ	D	BY	UA	CZ	AUS	I	D	CZ	KZ		
.	RI	LT	SK	CZ	BR	J	LV	RI	KSA	BG		
20	D	IND	GB	SK	UA	RI	RA	A	RI	RI		
.	RO	SK	SRB	LT	LT	F	PL	AUS	KZ	H		
.	A	CZ	A	RI	KSA	TR	H	UZ	GB	MGL		
.	LIT	H	LT	AZ	I	A	AUS	BG	H	IL		
.	AUS	AUS	H	SRB	TR	BG	BR	SK	AUS	D		
25	GB	UZ	EST	KSA	A	LV	BY	H	D	UA		
.	TR	CDN	CDN	AUS	NZ	HR	UZ	PH	LV	AUS		
.	NZ	SRB	RI	D	AUS	SK	CR	KZ	MGL	AZ		
.	HR	RA	D	I	BG	KSA	D	LV	BY	A		
.	F	MEX	LV	UZ	KZ	I	BG	KSA	UA	F		
30	DK	A	I	EST	SRB	BY	IL	KS	SRB	SYR		
.	MD	NZ	RA	GB	SLO	RA	DK	SRI	BG	NZ		
.	CDN	EST	AUS	BG	HR	AZ	EST	CDN	IRL	LV		
.	LV	KZ	BR	SLO	F	SLO	RI	ESA	BR	ARG		
.	SLO	MAL	BG	HR	D	KZ	F	EST	SLO	SK		
35	RA	KSA	MRL	NZ	EST	EST	C	AZ	CDN	GE		
.	SRB	HR	PE	LV	RA	GE	TR	SYR	A	ARM		
.	BR	DK	DK	TM		PE	YV	LT	AZ	UAE		
.	EST	BR	KSA	SYR		CDN	HR	GR	LT	MD		
.	UZ	NL	CH	MEX		MEX	A	SLO	SLK	KSA		
40	AZ	PK	MD	TJ		NL	KZ	MEX	PH	SRB		
.	I	F	F	IL		LT	LT	ARM	SYR	CZ		
.	E	I	NZ	RA		MAL	KSA	F	F	EST		
.	IL	BG	IL	MD		D	SRB	NMK	TJ	PH		
.	CY	E	UZ	F		MD	CDN	TJ	GE	CDN		
45	N	SLO	SLO	GE		SRB	NZ	CH	SRI	GR		
.	ARM	TM	PK	PE		DK	TM	B	MD	S		
.	PK	LV	FIN	MAL		MGL	PHIL	IRL	MEX	DK		
.	CH	CH	AZ	FIN		NZ	SLO	PK	GR	BR		
.	BG	PE	KS	MGL		GR	E	NL	ARM	SLO		
50	TJ	N	NL	NL		IL	AZ	FIN	NZ	MAL		

- (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
ARM	Armenia
AUS	Australia
AZ	Azerbaijan
B	Belgium
BG	Bulgaria
BR	Brazil
BY	Belarus
C	Cuba
CDN	Canada
CH	Switzerland
CR	Costa Rica
CS	Czechoslovakia
CY	Cyprus Republic
CZ	Czech Republic
D	Germany
DK	Denmark
E	Spain
EAK	Kenya
ESA	El Salvador
EST	Estonia
ET	Egypt
F	France
FIN	Finland
GB	United Kingdom
GDR	German Democratic Republic
GE	Georgia
GR	Greece
GUS	Commonwealth of Independent States
H	Hungary
HR	Croatia
I	Italy
IL	Israel
IND	India
IR	Iran
IRL	Ireland
IS	Iceland
J	Japan
KS	Kyrgyzstan
KSA	Saudi Arabia
KWT	Kuwait
KZ	Kazakhstan
LV	Latvia
LT	Lithuania
MAL	Malaysia
MD	Moldova
MEX	Mexico
MGL	Mongolia
N	Norway
NL	Netherlands
NMK	North Macedonia
NZ	New Zealand
P	Portugal
PE	Peru
PH	Phillippines
PK	Pakistan
PL	Poland
RA	Argentina
RI	Indonesia
RC	China
RO	Romania
ROK	South Korea
ROU	Uruguay
RUS	Russian Federation
S	Sweden
SGP	Singapore
SK	Slovakia
SLO	Slovenia
SRB	Serbia
SU	Soviet Union
SYR	Syria
T	Thailand
TJ	Tadzhikistan
TM	Turkmenistan
TPE	Chinese Taipei
TR	Turkey
UA	Ukrainia
USA	United States of America
UZ	Uzbekistan
VN	Vietnam
WAN	Nigeria
YU	Yugoslavia
YV	Venezuela