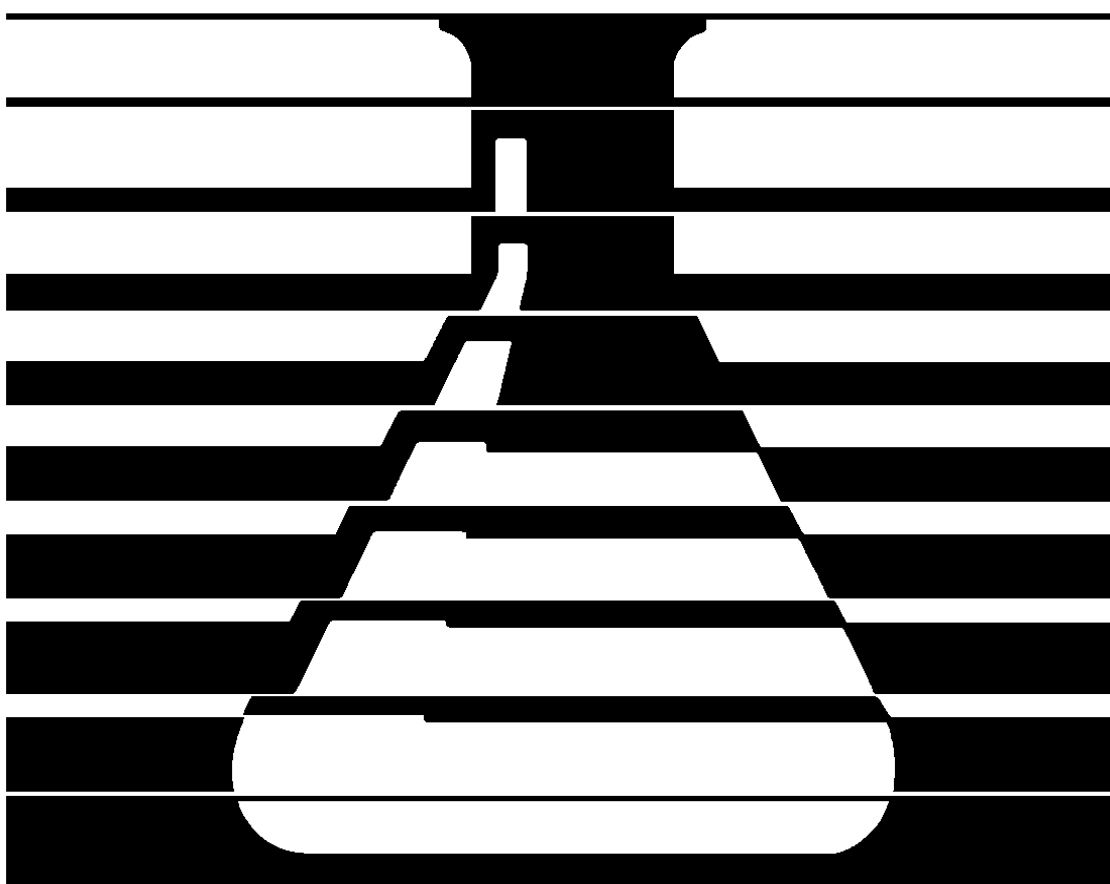




Chemie-Olympiade 2000

Kopenhagen



Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, in dem sich die vier Besten für die Teilnahme an der internationalen Endrunde qualifizieren.

Das vierstufige Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften an der Universität Kiel (IPN) durchgeführt.

Verantwortlich für die Aufgaben des Auswahlverfahrens sind Dr. Wolfgang Bündler und Studiendirektor Wolfgang Hampe.

Die Aufgaben der ersten beiden Runden werden zu Hause gelöst - d.h. es stehen ein großer Zeitraum und beliebige Bücher zur Verfügung. Im Gegensatz dazu müssen die Klausuren der 3. und 4. Runde nur mit einem nicht programmierbaren Taschenrechner und einem Periodensystem gelöst werden.

Für die Schülerinnen und Schüler der 3. und 4. Runde gibt es interessante Seminare, Besichtigungen, Möglichkeiten für Praktika an Universitäten und in der Industrie.

In einem Anhang finden Sie die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Kopenhagen.

Weitere Informationen über die Chemie-Olympiade erhalten Sie im Internet:

www.fcho.de

Viel Erfolg beim Durcharbeiten und Lösen der Aufgaben.

Wolfgang Hampe, Dr. Wolfgang Bündler

Danksagung

Wer Aufgaben stellt, weiß, wieviele Fehlermöglichkeiten es gibt, anfangen von einfachen Druckfehlern über Fehler und Zweideutigkeiten in den Formulierungen bis hin zu Denkfehlern in den Lösungen. Viele ehemalige Olympiadeteilnehmer haben in den einzelnen Runden Korrektur gelesen und Verbesserungen angeregt. Besonders bedanken möchte ich mich dafür bei Dr.Carsten Schmuck, Christoph Germann und Jean-Jacques Wörner.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

IPN z.H. Dr.Bünder
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Telefon: 0431-5467415
Tel. + Fax: 0431-880-3168
email: buender@ipn.uni-kiel.de

StD.Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24147 Klausdorf

Telefon: 0431-79433
Fax: 0431-600 76 333
email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade

Christoph Kiener
Haerlestrasse 23
D-45470 Mülheim

Telefon: Tel +49 (02 08) 3 77 38 27
email: kiener@mpi-muelheim.mpg.de

außerdem finden Sie den Verein im Internet:

www.fcho.de

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 6
Zweite Runde.....	Seite 8
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite 12
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite 19
Vierte Runde (Theorie)	Seite 25
Vierte Runde (Praxis).....	Seite 33

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 36
Zweite Runde.....	Seite 40
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite 49
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite 57
Vierte Runde.....	Seite 69

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur.....	Seite 81
Lösungen	Seite 95
Praktische Klausur.....	Seite 101

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Kopenhagen.....	Seite 109
--	-----------

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1

Vom Element Mangan existieren mehrere Oxide. Wird eines der Manganoxide erhitzt, wandelt es sich in ein anderes um. Dabei verliert es 12,27% seiner Masse.

Wie lauten die Summenformeln der Oxide? Geben Sie das Reaktionsschema an.

Aufgabe 1-2

- a) Um einen Airbag mit Gas zu füllen, kann man z.B. Natriumazid elektrisch zersetzen.

Geben Sie die Zersetzungsgleichung an. Welche Masse Natriumazid braucht man, um einen Ballon mit $V = 50 \text{ l}$ bei einer Temperatur von 120°C zu füllen?

Das Gas steht im Ballon unter einem Druck von 1300 hPa.

- b) 20 cm^3 eines Gases werden in ein Messrohr gefüllt. Dazu werden 80 cm^3 Sauerstoff gegeben und gezündet. Nachdem sich der Ausgangsdruck und die Ausgangstemperatur wieder eingestellt haben, beobachtet man eine Volumenverminderung um 10 cm^3 . Bei der Reaktion bleibt Sauerstoff übrig.

Prüfen Sie, um welche der Gase Wasserstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxid, Ethen, Methan es sich gehandelt haben kann.

Aufgabe 1-3

Gegeben sei ein perfekt wärmeisoliertes Kalorimeter. Es ist zu Beginn des Versuches mit Wasser der Temperatur $22,55^\circ\text{C}$ gefüllt. Löst man 7,80 g des Salzes ZnSO_4 darin auf, steigt die Temperatur auf $23,52^\circ\text{C}$.

In einem anderen Experiment wird dasselbe Kalorimeter mit einer anfänglichen Wassertemperatur von $22,15^\circ\text{C}$ verwendet. Man löst 12,30g des Salzes $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nach der Auflösung beträgt die Wassertemperatur $21,84^\circ\text{C}$.

Die Wärmekapazität des Systems (Lösung und Kalorimetergefäß) sei in beiden Experimenten $0,900 \text{ kJ/K}$.

Berechnen Sie ΔH für den Prozess $\text{ZnSO}_4(\text{s}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Aufgabe 1-4

Es werden 3 Gemische angesetzt.

- a) 0,050 mol Essigsäure, 0,050 mol Ethanol und 0,50 cm³ konz. Schwefelsäure werden zusammengegeben und mit Aceton auf 60,50 cm³ aufgefüllt.
- b) 0,050 mol Essigsäureethylester und 0,050 mol Wasser und 0,50 cm³ konz. Schwefelsäure werden zusammengegeben und mit Aceton auf 60,50 cm³ aufgefüllt.
- c) Zu ungefähr 50 cm³ Wasser werden 0,50 cm³ konz. Schwefelsäure gegeben und mit Wasser auf 60,50 cm³ aufgefüllt.

Die Proben a) und b) werden mehrere Tage gerührt. Es wird dann jeder Probe 1,00 cm³ entnommen, dieser jeweils auf ungefähr 50 cm³ mit Wasser aufgefüllt und mit Natronlauge (c = 0,10 M) mit Phenolphthalein als Indikator titriert.

Verbrauch an Natronlauge: a) 6,65 cm³ b) 6,60 cm³ c) 3,90 cm³.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K für die Veresterung!

Aufgabe 1-5

Eine organische Verbindung A enthält die Elemente C, H und O. Eine Verbrennungsanalyse ergab, dass A 40% Kohlenstoff und 6,67% Wasserstoff enthält.

Die nachfolgenden Reaktionen wurden mit der Verbindung A durchgeführt:

Reaktion 1: Die Zugabe einer wässrigen Natriumhydroxidlösung ergab zwei Verbindungen B und C.

Reaktion 2: Zugabe von Salzsäure zu B führte zu einer Verbindung D.

Reaktion 3: Die Oxidation von C führte ebenfalls zu D.

- a) Berechnen Sie die empirische Formel (Summenformel) von A
- b) Machen Sie Vorschläge für die Strukturformel von A, die den oben durchgeführten Analysen und Reaktionen genügen. Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichungen für die oben beschriebenen Reaktionen 1 bis 3. Zeichnen Sie dazu die Strukturformeln B, C und D. Geben Sie jeweils die IUPAC-Namen der Verbindungen A bis D an.
- c) Formulieren Sie den Mechanismus der Reaktion 1.
- d) Formulieren Sie die Reaktion von D mit heißer konzentrierter Schwefelsäure.

Zweite Runde

Aufgabe 2-1

Zwei Silberelektroden, die über ein Voltmeter miteinander verbunden sind, tauchen in zwei identische Lösungen ein. Jede dieser Lösungen wurde durch Mischen von 50 cm³ AgNO₃ – Lösung ($c = 0,0100 \text{ mol/l}$) und 50 cm³ NH₄NO₃ – Lösung ($c = 0,100 \text{ mol/l}$) hergestellt.

Die beiden Lösungen sind außerdem über einen Stromschlüssel miteinander verbunden.

Um die Komplexbildung zwischen Ammoniak und Silberionen zu untersuchen, wird zu einer der Lösungen Ammoniaklösung ($c = 0,100 \text{ mol/l}$) hinzugefügt (Halbzelle 2), die andere bleibt unverändert (Halbzelle 1). Dabei ist $T = 298\text{K}$.

Die Spannung U wird nach der Zugabe von $V \text{ ml}$ Ammoniaklösung zur Ausgangslösung abgelesen:

V in ml	20,0	30,0	40,0	50,0
U in mV	192	224	242	256

a) Berechnen Sie die Silberionenkonzentration nach jeder Zugabe von Ammoniaklösung.

Man kann annehmen, dass ein Komplex nach $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ gebildet wird.

b) Geben Sie in einer Liste die Konzentrationen von Ag^+ , NH_3 und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ in Halbzelle 2 nach jeder Ammoniakzugabe an. Zeigen Sie an einem Beispiel oder allgemein, wie Sie rechnen. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Komplexbildung.

Denkbar wäre auch eine Komplexbildung nach $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$.

c) Zeigen Sie, dass diese Annahme nicht im Einklang mit den Messergebnissen steht.

Überschüssiges Silberchlorid und Silberbromid werden zusammen mit Ammoniaklösung ($c = 0,0200 \text{ mol/l}$) geschüttelt.

d) Berechnen Sie die Konzentrationen von Ag^+ , Br^- , Cl^- , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, OH^- , NH_3 und NH_4^+ in der entstehenden Lösung über einem Bodensatz von AgCl und AgBr. Stellen Sie dazu zuerst alle Gleichungen für eine genaue Berechnung auf und begründen Sie dann ggf., welche Vereinfachungen Sie vornehmen.

Angaben: $\text{pKs}(\text{NH}_4^+) = 9,25$

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

$\text{Lp}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10} (\text{mol/l})^2$

$\text{Lp}(\text{AgBr}) = 7,70 \cdot 10^{-13} (\text{mol/l})^2$

$T = 298 \text{ K}$

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

$F = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$

für Aufgabenteil d) $K([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,00 \cdot 10^7 (\text{mol/l})^{-2}$.

(Dieser Wert stimmt nicht mit dem vorher zu berechnenden Wert überein)

Aufgabe 2-2

1,0000 g einer Portion, die zwei Metalle enthält, wird in einem NO_2 -Strom auf 300°C erhitzt. Dabei destillieren 0,6683 g einer leicht gelben Substanz A über, im Reaktionsgefäß verbleiben 0,7149 g einer roten Substanz B.

Die Substanz A hat einen Massengehalt an Sauerstoff von 25,18%. Die Portion A reagiert mit konzentrierten Salzsäure und bildet dabei 129,9 ml Gas (bei 25°C und 100,2 kPa). Die Dichte dieses Gases beträgt unter diesen Bedingungen 2,8689 g/l.

Wird der Überschuss von HCl mit KOH neutralisiert, wird eine Substanz C isoliert mit einem Massengehalt an Chlor von 44,21%. C löst sich in Salzsäure. Gibt man Zink in die Lösung, entsteht u.a. wieder das Ausgangsmetall.

Bestimmen Sie, um welche Metalle es sich in der Ausgangsportion handelt und in welchem Massenverhältnis sie dort vorliegen.

Geben Sie dabei abgestimmte Reaktionsgleichungen für alle angegebenen Reaktionen an.

Aufgabe 2-3

(Hinweis: Geben Sie die Zwischenergebnisse gerundet an, rechnen Sie aber immer mit den ungerundeten Werten weiter!)

Teil A

In der Gasphase befindet sich Stickstoffdioxid im Gleichgewicht mit seinem Dimeren, Distickstofftetroxid entsprechend der Gleichung $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$.

Dieses Gleichgewicht wird bei 30°C untersucht. Dazu wird ein Rundkolben ($V = 321 \text{ ml}$) mit Schliffhahn evakuiert und gewogen: 109,9736 g.

Der Kolben wird dann in einem Eisbad gekühlt und Stickstoffdioxid wird eingeleitet. Dann wird der Kolben in ein Wasserbad von 30°C gebracht und nach dem Temperatúrausgleich wird der Hahn vorsichtig geöffnet. Es entweicht ein braunes Gas. Wenn das Ausströmen gerade endet, wird der Hahn geschlossen und der Kolben erneut gewogen: 110,9446 g.

Im Labor herrscht ein Luftdruck von 101,3 kPa.

- Geben Sie an, wie man im Labor NO_2 herstellen kann.*
- Berechnen Sie für die oben angeführte Reaktion K_p , K_c und K_x .*

Das Experiment wird bei 60°C wiederholt, der Kolben mit der Gleichgewichtsmischung wiegt dann 110,6820 g.

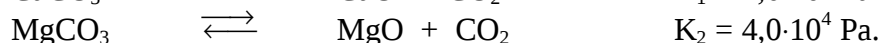
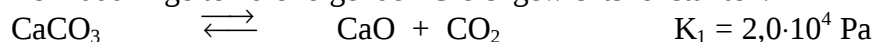
- Berechnen Sie ΔH° und ΔS° für die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Nehmen Sie dabei an, dass diese beiden Größen hier temperaturunabhängig sind.*
- Begründen Sie die Vorzeichen der berechneten Werte für ΔH° und ΔS° mit Hilfe der Reaktionsgleichung.*

Teil B

In einem Gefäß mit dem Volumen 1640 ℓ befinden sich bei einer Temperatur von 1000 K die folgenden Stoffportionen: 2 mol Kohlendioxid, 0,5 mol Calciumoxid und 0,5 mol Magnesiumoxid.

Das System wird langsam komprimiert - so langsam, dass sich jedes Gleichgewicht einstellen kann.

Bei 1000 K gelten die folgenden Gleichgewichtskonstanten:



e) Zeichnen Sie den Graphen der Funktion $p = f(V)$ und begründen Sie den Verlauf kurz.

Aufgabe 2-4

Eine Carbonsäure A hat die Summenformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Die gesuchte Verbindung existiert in Form zweier Stereoisomere A1 und A2. Zur Strukturaufklärung der beiden Isomere wurde mit Ozon (mit nachfolgender reduktiver Aufarbeitung) umgesetzt. Es konnte ausschliesslich Acetaldehyd und 2-Oxy-propansäure nachgewiesen werden.

Bei einer Hydrierung von A1 und A2 mit Wasserstoff (am Platinkontakt) entsteht das racemische Gemisch einer Carbonsäure B.

- Zeichnen Sie die Strukturformeln der geometrischen Isomere A1 und A2. Benennen Sie beide Isomere. (Bezeichnen Sie dabei die Konfigurationen der Isomere mit zwei unterschiedlichen Nomenklaturen)
- Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen der beiden Isomere der Carbonsäure B und benennen Sie diese nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur.
- Machen Sie gegebenenfalls Aussagen über den möglichen Drehsinn (+ und -) der beiden Isomere.

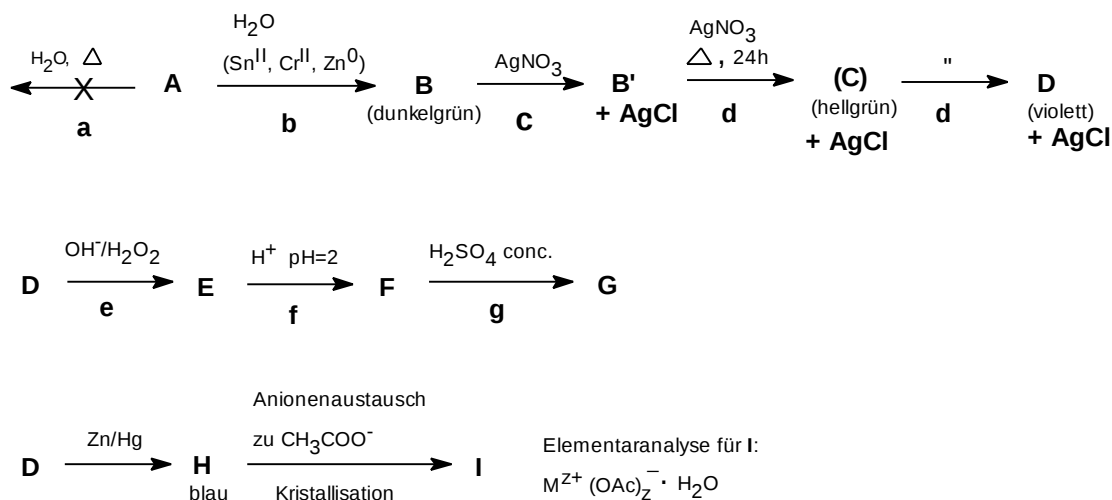
Sowohl Verbindung A1 wie A2 reagieren im Dunkeln bei 298 K mit Brom (in Tetrachlormethan).

- Geben Sie die Reaktionen von A1 und A2 mit Brom mit Hilfe von Projektionsformeln („Säge-bock“-Formel) wieder. Benennen Sie die Produkte nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur.
- Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus der Brom-Addition.
- Bestimmen Sie eventuell zueinander gehörende enantiomere und diastereomere Verbindungen der bei der Brom-Addition entstandenen Produkte.

Aufgabe 2-5

Das pfirsichblütenfarbene, wasserfreie Metallchlorid MCl_x **A** löst sich nicht in reinem Wasser (**a**), selbst nach Tagen oder Zusatz von HCl. Setzt man jedoch eine **Spur (!)** Sn(II) o.ä. zu, erfolgt (**b**) Auflösung zu **B**, einer hydratisierten Form von **A**. Eine solche Lösung, bereitet aus 1.000g **A**, liefert mit überschüssigem $AgNO_3$ 0.905g $AgCl$ (**c**). Dieses wird abfiltriert, und das Filtrat (**B'**), das noch $AgNO_3$ enthält, über Nacht gekocht (**d**). Die Farbe wechselt nach hellgrün (**C**), dann nach violett (**D**). Es wird weiteres $AgCl$ abfiltriert.

Schematische Darstellung:



- Begründen Sie: Ist die Reaktion **a** thermodynamisch unfreiwillig oder kinetisch gehindert?
- Um welches Metallchlorid **A** handelt es sich? (Belegen Sie Ihr Ergebnis durch eine Berechnung.)
- Warum bleibt Reaktion **a** aus bzw. sind generell Reaktionen mit **M** in diesem Oxidationszustand langsam?
- Erklären Sie, wieso **A** dagegen in Gegenwart kleiner Mengen Sn(II) in Lösung geht
- Geben Sie alle ligandisomeren Formen von **B** an.
- Welche Komplexionen liegen in den Lösungen **B**, **C** und **D** vor?
- Geben Sie die Produkte der Reaktionen **e**, **f** und **g** an. Struktur von **G**?
- Welche Elektronenkonfigurationen sind für **H** möglich? (oktaedrisches Ligandenfeld). Berechnen Sie die „**spin only-Werte**“ (in Bohr-Magnetonen m_B) für beide Möglichkeiten. In welcher Elektronenstruktur liegt **H** tatsächlich vor? Begründen Sie!
- Komplexe von **M** in der Oxidationsstufe wie **H** sind nicht wirklich oktaedrisch, sondern entweder verzerrt-oktaedrisch oder gar quadratisch-planar. Wieso?
- Das kristallisierte Acetat **I** ist diamagnetisch. Erklären Sie den Diamagnetismus des Acetats **I**.

Dritte Runde, Klausur 1

Für die beiden Klausuren der 3.Runde steht die folgende Formelsammlung zur Verfügung:

FORMELN und DATEN

(es stehen hier mehr Formeln als Sie brauchen, Sie müssen sich die nötigen heraussuchen)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F$$

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_{th}$$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(298) + C_p \cdot \ln(T/298)$$

$$K_{th} = K_p \cdot p_o^{-\Delta n};$$

$$K_{th} = K_c (\text{mol/l})^{-\Delta n}$$

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

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Nernstsche Gleichung: $E = E_0 + R \cdot T/z \cdot F \cdot \ln (C_{Ox}/C_{Red})$

Sonderformen für Metalle

$$C_{Red} = 1 \text{ mol/l}$$

für Nichtmetalle

$$C_{Ox} = 1 \text{ mol/l}$$

Geschwindigkeitsgesetze

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

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

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

Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta$$

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{mit } \varepsilon \text{ molare Extinktion}$$

d Länge der Küvette

c Konzentration des farbigen Stoffes

Henrysches Gesetz für die Auflösung von Gasen in Wasser ($A(g) \rightleftharpoons A(aq)$)

$$K_H = \frac{c(A(aq))}{p(A(g))}$$

K_H : Henrykonstante

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

$$F = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$$

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

$$p_o = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{Volumen einer Kugel } V_K = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3.$$

Aufgabe 3-1

Geben Sie bei den folgenden Fragen die Buchstaben der richtigen Antworten an!

Beispiel:

Welche der folgenden Stoffe ergeben eine basisch reagierende wäßrige Lösung?

A) NaCl B) HCl C) Na₂CO₃ D) NH₃ E) Na₂SO₄

Lösung: C, D

a) Wieviele Chloridionen berühren ein einzelnes Natriumion im Kochsalzgitter?

A) 4	B) 5	C) 6	D) 8	E) 12
------	------	------	------	-------

b) Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion hat bei 25°C den Wert $4,6 \cdot 10^{-3}$, bei 100°C den Wert $2,13 \cdot 10^{-1}$. Welche der folgenden Aussagen ist richtig:

Die Reaktion ist

A) exo- therm	B) exotherm nur bei steigendem Druck	C) endo- therm	D) endotherm nur bei zu- nehmendem Volumen	E) thermodyna- misch gesteuert
------------------	---	-------------------	---	-----------------------------------

c) Die Größe der Aktivierungsenergie einer Reaktion hängt zusammen mit

A) der Geschwindig- keit der Reaktion	B) der Spontaneität der Reaktion	C) dem ΔG der Reaktion	D) der Gleichgewichts- konstanten der Reaktion
--	-------------------------------------	-----------------------------------	---

d) Von welchen der folgenden Metalle existiert ein rosafarbenes, zweifach positives hydratisiertes Kation?

A) Ni	B) Cu	C) Co	D) Zn	E) Mn
-------	-------	-------	-------	-------

e) Welches ist die zu NH₃ konjugierte Base, wenn NH₃ als Säure reagiert?

A) NH ₂ ⁻	B) NH ₄ ⁺	C) NH ₃ ⁻	D) NH ₃ ⁺
---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

f) 30 ml Ba(OH)₂-Lösung (0,1 mol/l) werden zu 30 ml H₂SO₄ (0,1mol/l) gegeben und ΔT_1 gemessen. Das Experiment wird mit je 90 ml wiederholt und ΔT_2 gemessen. Es ist

A) $\Delta T_2 = \Delta T_1$	B) $\Delta T_2 = 3 \cdot \Delta T_1$	C) $\Delta T_2 = 3^2 \cdot \Delta T_1$	D) $\Delta T_2 = 1/3 \cdot \Delta T_1$
------------------------------	--------------------------------------	--	--

g) Beim Vergleich der Bindungswinkel H-O-H in H₂O und in H₃O⁺ ist der Winkel in H₂O

A) gleich dem in H ₃ O ⁺	B) kleiner	C) größer	D) kleiner oder größer, abhängig vom Aggregatzustand von H ₂ O
--	------------	-----------	--

h) Verwendete Stoffe, die Kuchen und Kekse beim Backen auflockern, sind

A) CaCO ₃	B) (NH ₄) ₂ CO ₃	C) Ca(COO) ₂	D) NaHCO ₃
----------------------	--	-------------------------	-----------------------

Aufgabe 3-2

In einem Einfamilienhaus befindet sich eine Wasserenthärtungsanlage, die alle positiven Ionen im Leitungswasser gegen Na^+ -Ionen austauscht. Der Jahresverbrauch an Wasser beträgt 150 m^3 .

Alle zwei Nächte wird das Austauscherharz mit Natriumchlorid regeneriert. Der Salzverbrauch beträgt monatlich 12 kg. Das ist die dreifache Menge des Salzes, das zur Regeneration tatsächlich gebraucht wird. Das überschüssige Salz wird gleich weggespült.

a) Berechnen Sie die Calciumkonzentration im Leitungswasser.

Nehmen Sie dabei an, dass das Leitungswasser nur Calciumionen enthält, die ausgetauscht werden.

Die Wasserhärte wird in Deutschen Härtegraden $^\circ\text{dH}$ angegeben. 1°dH entspricht 10 mg CaO pro 1 l Wasser. Dabei wird die fiktive Annahme gemacht, dass alle Ca^{2+} -Ionen im Wasser als CaO vorliegen.

b) Berechnen Sie die Härte des Leitungswassers.

In der 1. Runde wurde nach der Zersetzungsreaktion von NaN_3 in einem Airbag gefragt. Dabei kam heraus, dass neben Stickstoff auch elementares Natrium entsteht.

c) Geben Sie die mesomeren Grenzstrukturen des Azidions (N_3^-) an. Welcher Bindungswinkel N-N-N ergibt sich auf Grund dieser Formeln?

In manchen Airbags befindet sich noch Kaliumnitrat, das mit dem entstehenden Natrium zu Natriumoxid, Kaliumoxid und Stickstoff reagiert.

(Außerdem befinden sich im Airbag SiO_2 , das mit den Alkalioxiden zu Silikaten weiterreagiert)

d) Stellen Sie ein abgestimmtes Reaktionsschema für die Reaktion von Na mit KNO_3 auf.

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

e) Geben Sie zwei mesomere Grenzstrukturen dieses Teilchens an und beurteilen Sie damit, ob es sich um ein Ion handelt, das a) linear, b) planar oder c) nicht linear und nicht planar ist.

Welche Aussagen können Sie in Bezug auf die Bindungslängen machen?

Aufgabe 3-3

Gegeben sei eine Mischung aus den Feststoffen Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat. Drei Portionen gleicher Masse werden auf die folgende Weise behandelt:

- 1) Die erste Portion wird in konzentrierte Natriumhydroxidlösung gegeben und erhitzt. Das entstehende Gas wird in 100 cm^3 Schwefelsäure ($c = 0,1000\text{ mol/l}$) absorbiert. Der Überschuss an Schwefelsäure wird mit Natronlauge ($c = 0,0987\text{ mol/l}$) titriert, Verbrauch: $58,75\text{ cm}^3$.
 - 2) Die zweite Portion wird mit einem Überschuss an Zink in Natronlauge erhitzt. Nitrationen reagieren mit Zink zu Ammoniak und Zinkationen $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ bzw. $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Das entstehende Gas wird in 100 cm^3 Schwefelsäure ($c = 0,1000\text{ mol/l}$) absorbiert. Der Überschuss an Schwefelsäure wird mit Natronlauge ($c = 0,0987\text{ mol/l}$) titriert, Verbrauch: $48,65\text{ cm}^3$.
 - 3) Der dritten Portion wird ein Überschuss an Bariumchloridlösung zugefügt. Der entstehende Niederschlag wird getrocknet und gewogen: $0,5833\text{ g}$.
- a) Geben Sie abgestimmte chemische Gleichungen für alle Reaktionen, die bei 1) ablaufen, an.
 - b) Geben Sie die abgestimmte chemische Gleichung für die Reaktion zwischen Zink und Nitrationen in 2) an.
 - c) Geben Sie die abgestimmte chemische Gleichungen für die Reaktion in 3) an.
 - d) Berechnen Sie die Massen der drei Komponenten in den Portionen und geben Sie deren Massenanteil (in Massenprozent) an.

Aufgabe 3-4

In einer gesättigten Lösung von Calciumkarbonat in Wasser wird ein pH-Wert von 9,95 gemessen.

Die Säurekonstanten für Kohlensäure betragen

$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}\text{ mol/l} \quad \text{und} \quad K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}\text{ mol/l}.$$

- a) Berechnen Sie die Löslichkeit von Calciumkarbonat in Wasser und das Löslichkeitsprodukt von Calciumkarbonat.
- b) Berechnen Sie die maximale Konzentration „freier“ Calciumionen einer Lösung von CaCO_3 mit $\text{pH} = 7,40$ und $c(\text{HCO}_3^-) = 0,022\text{ mol/l}$ (Gleichgewichtskonzentration).
Nehmen Sie dazu als Löslichkeitsprodukt $K_{\text{LP}} = 5,2 \cdot 10^{-9} (\text{mol/l})^2$ an (dieser Wert stimmt nicht mit dem in Aufgabenteil a) berechneten überein).

Aufgabe 3-5

Brommethan kann in einer S_N -Reaktion mit OH^- reagieren.

- a) Stellen Sie für diese Reaktion eine abgestimmte Gleichung auf.

In der Tabelle sind die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion zusammen mit den entsprechenden Anfangskonzentrationen gegeben. Alle Experimente wurden bei 25°C ausgeführt.

	c(CH ₃)Br	c(KOH)	v in mol/(ℓ·s)
1.Experiment	0,10 mol/ℓ	0,10 mol/ℓ	$2,80 \cdot 10^{-6}$
2.Experiment	0,10 mol/ℓ	0,17 mol/ℓ	$4,76 \cdot 10^{-6}$
3.Experiment	0,033 mol/ℓ	0,20 mol/ℓ	$1,85 \cdot 10^{-6}$

- b) Bestimmen Sie die Reaktionsordnungen in Bezug auf die einzelnen Ausgangsstoffe und die Gesamtordnung der Reaktion.
- c) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (mit Einheiten).
- d) Nach welcher Zeit wären beim ersten Experiment nur noch 0,05 mol/ℓ von jedem Edukt im Gefäß?
- e) Geben Sie die Bezeichnung des Mechanismus an, nach dem diese Reaktion vermutlich abläuft.

Aufgabe 3-6

Gegeben sei eine Tabelle mit thermodynamischen Daten:

	ΔH_f° in kJ/mol	S° in J/(mol·K)		ΔH_f° in kJ/mol	S° in J/(mol·K)
H ₂ (g)	0	130,68	Ni(s)	0	31,21
H ⁺ (aq)	0	0	Ni ²⁺ (aq)	- 63,95	-159,26
OH(aq)	-229,99	-10,79	NiCl ₂	-316	107
H ₂ O (l)	-285,83	69,91			
H ₃ O ⁺ (aq)	-285,83	69,91			

- a) Berechnen Sie mit Hilfe der entsprechenden Daten das Standardpotential $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$.
(In der Praxis ist es häufig umgekehrt, man berechnet thermodynamische Größen einer Zellreaktion aus den gemessenen Werten einer entsprechenden Zelle)
- b) Galvanische Überzüge aus metallischem Chrom können durch Elektrolyse einer Chromsäurelösung angefertigt werden.
Ein Elektrolysegefäß wurde mit 100 ℓ Lösung gefüllt, die 230g/ℓ „wasserfreie Chromsäure“ (CrO₃) enthielt. Die Elektrolyse wurde bei einer Stromstärke von 1500 A 10 Stunden lang durchgeführt. Die mit Chrom überzogenen Gegenstände bildeten die Kathode, die Anode veränderte sich nicht. Die Massenzunahme an der Kathode betrug 670 g, außerdem entstanden an der Kathode und an der Anode Gase.
- b1) Berechnen Sie die prozentuale Stromausbeute für die Abscheidung von metallischem Chrom an der Kathode.
- b2) Berechnen Sie die Volumina der Gase, die an der Kathode bzw. an der Anode entstehen, unter Standardbedingungen (25°C, 1,013bar).

Aufgabe 3-7

Gegeben seien zwei Gemische A und B.

Gemisch A enthält Natriumkarbonat und Natriumhydrogenkarbonat, Gemisch B enthält Natriumkarbonat und Natriumhydroxid.

Eines dieser Gemische wird in Wasser zu einer Lösung mit $V = 100,0$ ml gelöst.

20,00 ml davon wurden jeweils mit Salzsäure ($c = 0,2000$ mol/l) titriert, einmal mit Phenolphthalein als Indikator (Verbrauch 36,15 ml) und einmal mit Methylorange als Indikator (Verbrauch 43,80 ml).

- Geben Sie an, welche Reaktionen bei Erreichung der jeweiligen Umschlags-pH-Werte praktisch vollständig abgelaufen sind.
- Geben Sie an, welches der Gemische analysiert wurde. Begründen Sie Ihre Aussage.
- Bestimmen Sie die Zusammensetzung des analysierten Gemisches (Massenprozent der beiden Komponenten).

Umschlagsbereich von Phenolphthalein pH = 8,3 bis 10

Umschlagsbereich von Methylorange pH = 3,1 bis 4,4

Aufgabe 3-8

Nachfolgende Verbindung A ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCCH}_2\text{CH}_3$) reagiert mit einem Überschuß an Salzsäure zur Verbindung X als Hauptprodukt.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen, den Mechanismus, die Zwischenprodukte und das Hauptprodukt X.
Begründen Sie mit Hilfe des aufgestellten Mechanismus, warum X das Hauptprodukt ist.
- Geben Sie die IUPAC-Namen von A und X an.

Aufgabe 3-9

- Geben Sie den Mechanismus und die Endprodukte der Addition von Brom (1 mol) an nachfolgende Verbindungen an:

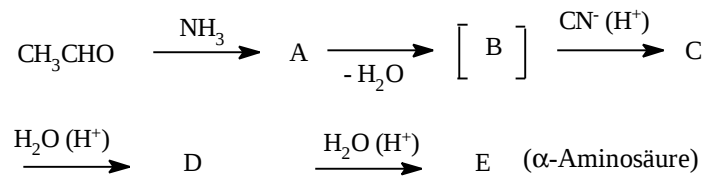


- Benennen Sie alle Endprodukte mit vollständigen Namen (IUPAC, einschließlich R/S- bzw. E/Z-Nomenklatur)

Aufgabe 3-10

Die nachfolgende Synthese führt zu einer α -Aminosäure.

a) Geben Sie die Strukturformeln der Reaktionsprodukte A bis E wieder.



b) Wie heißt die Aminosäure?

Dritte Runde, Klausur 2

(Es stand dieselbe Formelsammlung wie bei Klausur 1 und ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgabe 3-11

- a) Die Methoden der analytischen Chemie sind recht ähnlich den Methoden, mit den Menschen in Fußballstadien klassifiziert und gezählt werden.

Um bei einem Spiel Japan – Deutschland die Zahl der deutschen Schlachtenbummler festzustellen, kann man zwei Methoden anwenden. Methode A besteht darin, die Zuschauer durch räumliche Trennung zu unterscheiden: alle Deutschen werden in der Westkurve platziert, die Japaner im anderen Teil des Stadions – dann werden die Deutschen in der Westkurve gezählt. Methode B besteht darin, alle deutsch sprechenden Menschen zu zählen.

Dabei kann man auf zwei Weisen vorgehen: (B-1) Dieses Verfahren wird auf alle Stadionbesucher angewendet oder (B-2) es wird eine kleine Gruppe nach repräsentativen Kriterien herausgesucht und dann in dieser Gruppe gezählt.

In der folgenden Tabelle sind einige analytische Verfahren angegeben. Dazu werden Beispiele von zu bestimmenden Stoffen genannt.

Tragen Sie die Stoffe bei den am besten geeigneten Bestimmungsverfahren ein und klassifizieren Sie das Verfahren nach A, B-1 oder B-2.

Stoffe:

(1) H^+ -Ionen (2) Oxalat/Permanganat (3) Mg^{2+} (4) Ag^+ , Cl^- (5) Ethanol (6) Cu^{2+}

Analytische Methode	Stoff	Methode (A, B-1 oder B-2)
Gravimetrie		
Redoxtitration		
EDTA-Titration		
pH-Messung		
Polarographie (hier wird ein für bestimmte Ionen charakterischer Redoxstrom gemessen als Funktion einer angelegten Spannung)		
Gaschromatographie		

- b) Eine Methode, den Calciumgehalt zu bestimmen, besteht darin, zuerst Ca^{2+} -Ionen als Calciumoxalat zu fällen.

Berechnen Sie die Löslichkeit (in mol/ℓ und in g/ℓ) von Calciumoxalat in einer Lösung mit dem pH-Wert 4 (dieser pH-Wert wird durch den Puffer aufrecht erhalten).

Säurekonstanten von Oxalsäure: $K_{a1} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\ell$ $K_{a2} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\ell$
 Löslichkeitsprodukt Calciumoxalat $K_L = 2,0 \cdot 10^{-9} (\text{mol}/\ell)^2$

Aufgabe 3-12

20 cm³ 3-Chlorbutansäure ($c = 1,00 \text{ mol/l}$) werden mit Natronlauge ($c = 0,50 \text{ mol/l}$) titriert.

- a) Berechnen Sie den genauen pH-Wert, der sich nach der Zugabe der zur Säure äquivalenten Menge Natronlauge ergibt.

Die Titration wird einmal mit Phenolphthalein und einmal mit Methylorange als Indikator durchgeführt.

- b) Berechnen Sie, ausgehend von der oben genannten Portion Chlorbutansäure, das Volumen Natronlauge, das jeweils bis zum Umschlag des Indikators verbraucht wird. Beurteilen Sie die im Vergleich erstaunlichen Ergebnisse in Bezug auf Frage a)

$\text{pKs (3-Chlorbutansäure)} = 4,05$

Indikatorumschlag von	Methylorange	pH = 3,7	(3,1 – 4,4)
	Phenolphthalein	pH = 9,6.	(8,3 – 10)

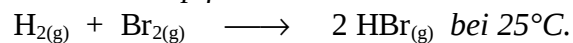
Aufgabe 3-13

Gegeben sind die folgenden Werte (25°C):

$S^\circ(\text{H}_{2(\text{g})}) = 130,58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$S^\circ(\text{Br}_{2(\text{l})}) = 152,23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{Br}_{2(\text{g})}) = 30,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ(\text{Br}_{2(\text{g})}) = 245,35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{HBr}_{(\text{g})}) = -36,23 \text{ kJ/mol}$	$S^\circ(\text{HBr}_{(\text{g})}) = 198,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

(für diese Aufgabe werden die Werte als temperaturunabhängig angesehen)

- a) Berechnen Sie ΔG und K_p für die Reaktion für die Reaktion



- b) Berechnen Sie K_p bei 1000 K..

Bei einem Druck von 0,2 bar werden bei 1000K 1,000 mol Wasserstoff (H_2) und 1,000 mol Brom (Br_2) zusammengebracht.

- c) Geben Sie an (in %), welcher Anteil Wasserstoff sich im Gleichgewicht nicht umgesetzt hat.

- d) Berechnen Sie die Siedetemperatur von Brom bei Normdruck.

Aufgabe 3-14

Komplexometrische Bestimmung von Mg und Zn mit EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure, H_4Y).

Eine Lösung enthält $MgCl_2$ und $ZnCl_2$. Sie wird auf 100,0 ml aufgefüllt. Davon werden jeweils 20,00 ml entommen und mit EDTA ($c = 0,0100 \text{ mol/l}$) titriert. Zur Endpunktsbestimmung wird etwas Eriochromschwarz T und Methylgelb zugesetzt.

- Versetzt man die zu titrierende Lösung vor der Titration mit etwas äquimolarer NH_4^+/NH_3 -Lösung ($pH = 10$), beträgt der Verbrauch $V_1 = 48,25 \text{ ml}$.
- Versetzt man die Lösung stattdessen mit Urotropin ($pH = 5-6$), so ist $V_2 = 29,35 \text{ ml}$.

Angaben: Bildungskonstanten der EDTA-Metall-Komplexe bei $25^\circ C$:

$$K(Zn^{2+}) = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K(Mg^{2+}) = 4,9 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Geben Sie das stöchiometrische Verhältnis Metall:EDTA im Komplex an!
- Zeichnen Sie die Strukturformel des EDTA-Anions. Wieviele Koordinationsstellen weist dieses Molekül auf?
- Skizzieren Sie die räumliche Struktur eines EDTA-Metall-Komplexes (dieser ist oktaedrisch). Geben Sie begründet an, ob Isomeren existieren, wenn ja welche.
- Erklären Sie, weshalb bei zwei verschiedenen pH-Werten titriert wird und warum sich dabei unterschiedliche Ergebnisse zeigen (Hinweis: EDTA ist eine 4-basige Säure).
- Errechnen Sie die Massen $MgCl_2$ und $ZnCl_2$ in der Ausgangslösung.

Aufgabe 3-15

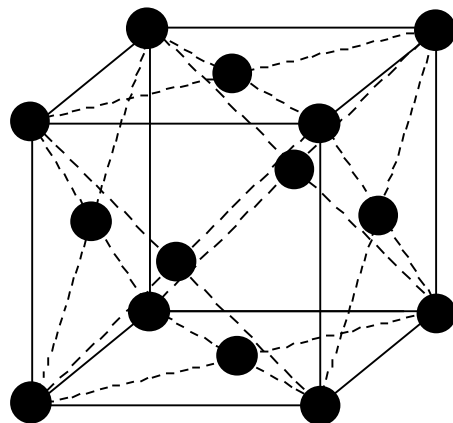
Element X kristallisiert kubisch

flächenzentriert (= kubisch dicht).

Die Seitenlänge der Elementarzelle

beträgt $a = 407,6 \text{ pm}$, die Dichte

beträgt $19,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.



- Berechnen Sie
 - die molare Masse von X und geben Sie den Namen an,
 - den Durchmesser von X-Atomen im Kristall, (gehen Sie dabei davon aus, dass sich Atome berühren)
 - die Raumerfüllung in der Elementarzelle in % ,
 - die Koordinationszahl von X.

X löst sich in einem 1:3-Gemisch aus konz. HNO_3 und HCl .

b) Geben Sie den Namen eines solchen Gemisches an und begründen Sie, warum es so stark oxidierend wirkt.

Geben Sie die Reaktionsgleichung der Auflösung an.

Die höchste bekannte Oxidationsstufe von X ist +V. Diese Oxidationsstufe ist nur unter extremen Bedingungen zu erreichen. Ausgehend von X gelingt die Darstellung jedoch mit dem stärksten bekannten Oxidationsmittel, KrF_2 .

c) Geben Sie die Gleichung dieser Reaktion an.

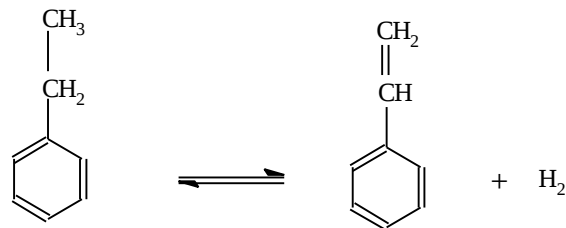
Aufgabe 3-16

Ein wichtiger industrieller Prozess ist die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, um Olefine zu erhalten, die dann weiter als reaktionsfähige Ausgangsstoffe für Synthesen dienen.

Auf diese Weise kann Styrol aus Ethylbenzol hergestellt werden:

Diese Reaktion wird in einem Reaktor bei 803 K über einem Bett eines festen Katalysators durchgeführt.

Der Gesamtdruck beträgt 1 atm.



Ein Wasserdampfstrom wird mit Ethylbenzol beladen. Wegen der Rückreaktion erreicht das System ein Gleichgewicht.

Die Werte der freien Enthalpien für die Bildung aus den Elementen bei 803 K und $p = 1 \text{ atm}$ gibt die folgende Tabelle an:

	H_2	Wasser	Ethylbenzol	Styrol
$\Delta G^\circ_{f, 803K}$ in kJ/mol	0	- 203,69	319,41	339,80

a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p für die obige Reaktion in der Einheit atm.

b) Zeichnen Sie ein Diagramm, in dem die im Gleichgewicht befindliche Stoffmenge Ethylbenzol als Funktion von F aufgetragen wird mit $F = (\text{Stoffmenge Wasser} / \text{Anfangsstoffmenge Ethylbenzol})$.

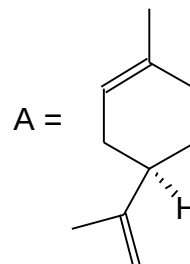
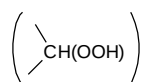
Gehen Sie bei Ihren Berechnungen immer von einer Anfangsstoffmenge von 1 mol Ethylbenzol aus, F laufe von 0 bis 10.

Zeigen Sie dazu zuerst, dass sich die im Gleichgewicht vorhandene Stoffmenge Styrol (= 1 mol) nach der folgenden Formel berechnen lässt:

$$\lambda^2 + \lambda \cdot [K \cdot \Phi / (1 + K)] - K \cdot (1 + \Phi) / (1 + K) = 0$$

Aufgabe 3-17

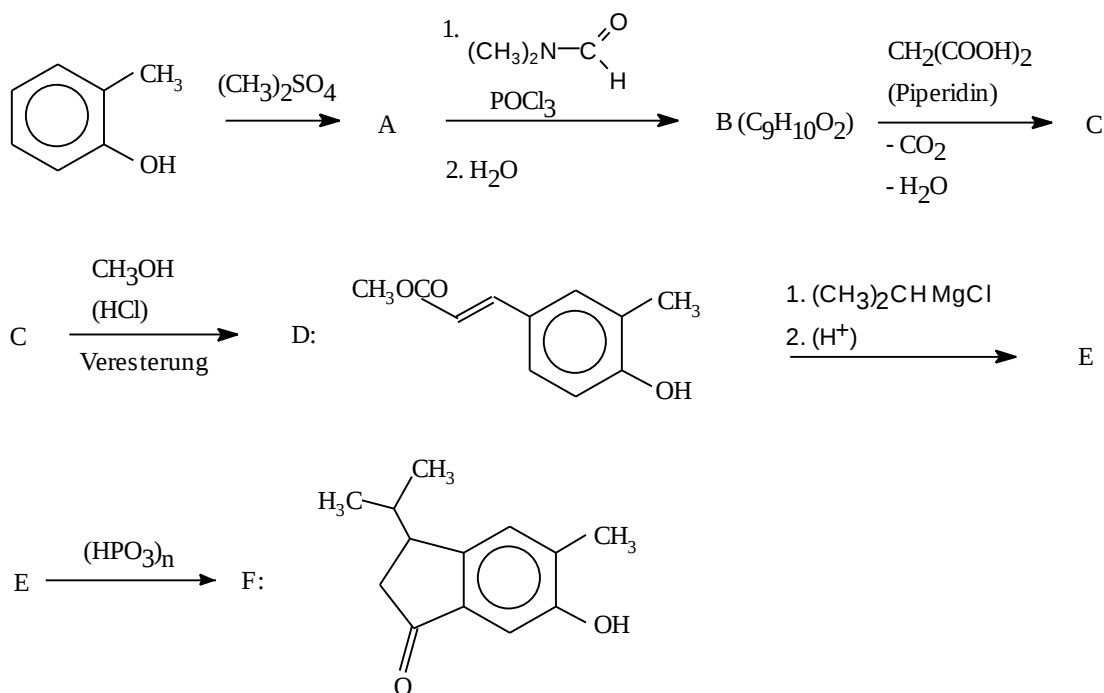
Aus Limonen (A siehe rechts) entsteht in Gegenwart eines Starterradikals ein symmetrisches Radikal B, das mit Sauerstoff (einem Diradikal) zu vier Stereoisomeren Hydroperoxiden reagiert.



- Zeichnen Sie das Radikal B und die Strukturen der vier stereoisomeren Hydroperoxide. Bezeichnen Sie alle Chiralitätszentren mit R/S. Geben Sie an, welche Moleküle zueinander Diastereoisomere bzw. Enantiomere sind.
- Wie lassen sich die diastereomeren Hydroperoxide des Limonens trennen?

Aufgabe 3-18

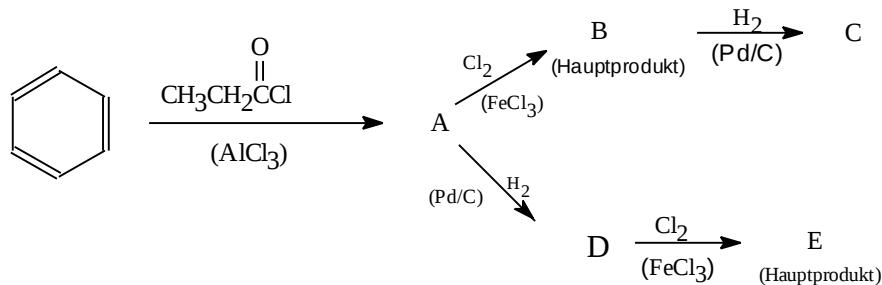
- Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema mit den entsprechenden Strukturformeln A, B, C und E:



- Um welche Reaktionen handelt es sich bei der
 - Bildung von A
 - Bildung von E aus D
 - Bildung von F aus E ?

Aufgabe 3-19

- a) Vervollständigen Sie die nachfolgenden zwei Reaktionswege durch Angabe der fehlenden Strukturformeln der Reaktionsprodukte. Geben Sie die Namen der Endprodukte C und E wieder.



- b) Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von Produkt A an.
 c) Begründen Sie anhand der entsprechenden Reaktionsmechanismen, warum zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte C und E entstanden sind.

Aufgabe 3-20

Es existieren zwei verschiedene Aminosäuren der Summenformel : $C_3H_7NO_2$.

- a) Geben Sie deren Strukturformeln an.

Beide haben ein großes Dipolmoment, sind löslich in Wasser und reagieren amphoter.

- b) Nennen Sie die Gründe für diese Stoffeigenschaften..

Eine der beiden Verbindungen besitzt ein Chiralitätszentrum.

- c) Zeichnen Sie die jeweiligen Enantiomeren R- bzw. S-.

Analog der Fischer-Projektionen bei Zuckern bezeichnet man S-Aminosäuren mit L und R-Aminosäuren mit D.

- d) Zeichnen Sie die L-Form der Aminosäure als Fischer-Projektion.

In der Natur liegt ausschließlich eine der strukturisomeren Aminosäuren vor. Diese reagiert mit der α -Aminosäure Serin (Ser, Summenformel: $C_3H_7NO_3$) zu zwei gemischten Dipeptiden. (Hinweis: Von eventuellen Stereoisomeren und deren Reaktionen ist dabei abzusehen.)

- e) Geben Sie die jeweiligen Reaktionsgleichungen zu den beiden Verbindungen an.
 f) Bezeichnen Sie die Verbindungen mit Hilfe der „Dreibuchstabenschreibweise“ (z.B. Serin als „Ser“). Wie lautet die Bezeichnung für die beiden gemischten Dipeptide, wenn in der „Kette“ die N-terminalen und C-terminalen Aminosäuren bezeichnet werden sollen?

Die Amidbindungen in den jeweiligen Peptiden sind nicht mehr vollständig frei drehbar.

- g) Geben Sie den Grund für diese Tatsache an.
 h) Wieviele stereoisomere Produkte entstehen bei e), wenn man von racemischen Aminosäuren ausgeht?

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1

Eine Lösung enthalte Propionsäure ($c = 0,12 \text{ mol/l}$) und Essigsäure ($c = 0,15 \text{ mol/l}$).

a) Berechnen Sie den pH-Wert und die Gleichgewichtskonzentrationen aller Teilchen.

In einen See regnet pro Jahr eine Wassermenge von ungefähr $1,00 \cdot 10^7 \text{ m}^3$ Wasser. Im Regen ist Ammoniumhydrogensulfat enthalten, das ihm einen pH-Wert von 3,0 gibt.

b) Berechnen Sie die Masse Ammoniumhydrogensulfat, die jährlich in den See eingetragen wird.

Begründen Sie, wenn Sie bestimmte Gleichgewichte bei der Berechnung vernachlässigen.

Der See wurde mit Kalk behandelt und im Jahr darauf sein Wasser mit den folgenden Ergebnissen analysiert:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ mmol/l}, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = 77 \text{ mmol/l},$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 25 \text{ mmol/l}, \quad c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq})) = 14 \text{ mmol/l}$$

c) Berechnen Sie den pH-Wert des Seewassers zur Zeit der Analyse.

$$K_a(\text{Propionsäure}) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_a(\text{Essigsäure}) = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq})) = 6,35$$

$$\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-) = 10,3$$

$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 6,5$$

$$\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-) = 1,99$$

Aufgabe 4-2

4g reines Bleisulfat werden in 150 ml Wasser gegeben und solange gerührt, bis sich das Lösungsgleichgewicht über dem Bodensatz eingestellt hat.

Danach werden eine Blei- und eine Referenzelektrode ($E^\circ_{\text{Ref}} = 0,237 \text{ V}$) in die Lösung getaucht. Man misst bei 298 K eine Spannung von $\Delta E = 0,478 \text{ V}$.

Es ist $E^\circ(\text{Pb/Pb}^{2+}) = -0,126 \text{ V}$.

a) Geben Sie an, welche der beiden Elektroden das niedrigere Potential hat, welche Kathode und welche Anode ist.

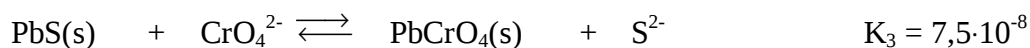
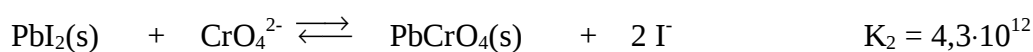
Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat.

Die Portion Bleisulfat wird nicht in Wasser sondern in 150 ml Schwefelsäure mit pH = 3 gegeben. Nehmen Sie dabei an, die Schwefelsäure sei vollständig protolysiert.

b) Welche Spannung zwischen der Blei- und der Referenzelektrode können Sie jetzt erwarten?

Bei einer bestimmten Temperatur beträgt das Löslichkeitsprodukt von PbSO₄

$L_p = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/l)}^2$. Gegeben sind ferner die folgenden drei Gleichgewichtskonstanten



c) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von PbS

Aufgabe 4-3

Phosphorpentachlorid steht mit Phosphortrichlorid und Chlor im Gleichgewicht.

a) Zeichnen Sie die Strukturen von PCl₃(g) und PCl₅(g) so, dass man die räumliche Anordnung der Atome im Molekül gut erkennt. Machen Sie Aussagen über die Bindungswinkel in den Molekülen.

Die folgenden thermodynamischen Daten bei 25°C und p₀ = 1 bar sind gegeben:

Verbindung	ΔH_f° in kJ·mol ⁻¹	S_f° in J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
PCl ₅ (g)	- 374,5	364,2
PCl ₃ (g)	- 287,0	311,8
Cl ₂ (g)	0	223,1

b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p bei 180°C.

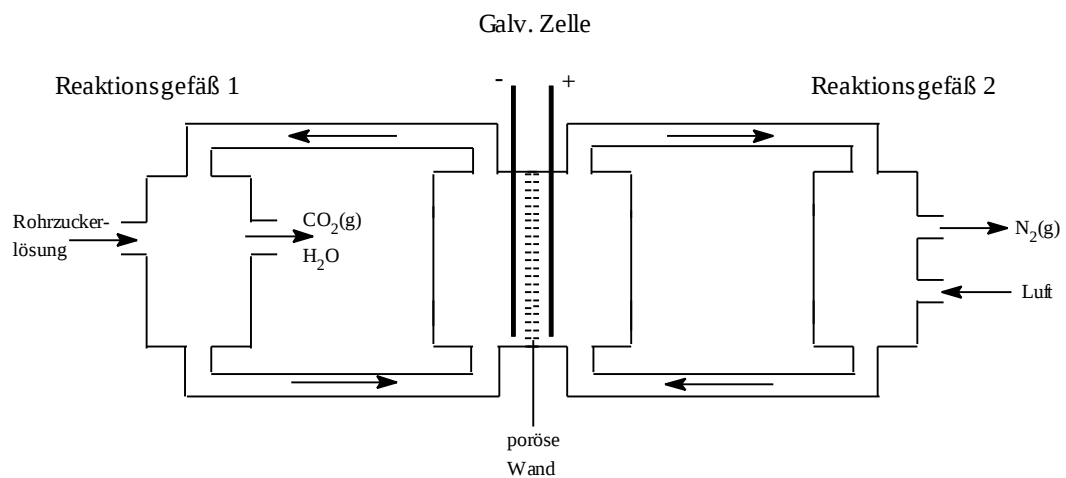
Nehmen Sie dabei an, dass die Temperaturabweichung von 25°C kaum Einfluss auf $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ und $\Delta S_{\text{Reaktion}}$ haben.

In einen luftleeren Behälter (V = 5 l) werden 10 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Der Behälter wird verschlossen und auf 180°C erwärmt. Dabei findet schon eine erhebliche Zersetzung statt.

- c) Berechnen Sie den Anteil a des Phosphorpentachlorids, der sich zersetzt hat. Berechnen Sie den Gesamtdruck im Behälter.
- d) Berechnen Sie a und den Gesamtdruck erneut unter der Voraussetzung, dass das Volumen des Behälters nicht 5 l sondern 10 l beträgt. Beurteilen Sie das Ergebnis.

Aufgabe 4-4

Ein neuer Typ einer Brennstoffzelle besteht aus zwei Reaktionsgefäßen, die u.a. Katalysatoren enthalten, und einer galvanischen Zelle entsprechend der folgenden Skizze:



Zu Beginn enthalten beide Reaktionsgefäße VO^{2+} -Ionen in stark saurer Lösung. In Reaktionsgefäß 1 wird VO^{2+} zu V^{3+} reduziert, der Rohrzucker wird zu CO_2 und H_2O oxidiert.

In Reaktionsgefäß 2 wird VO^{2+} durch Sauerstoff zu VO_2^+ oxidiert.

Die Lösungen von V^{3+} und VO_2^+ werden aus den Reaktionskesseln in die Halbzellen der galvanischen Zelle gepumpt, wo sie an den inerten Elektroden als Elektrolyte wirken. Wenn der Zelle Strom entnommen wurde, werden wieder VO^{2+} -Ionen gebildet, die dann zurückgepumpt werden.

- a) Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Reaktion in Gefäß 1 an.
- b) Berechnen Sie das Luftvolumen (15°C , 101 kPa), das mindestens in das Gefäß 2 gepumpt werden muss, wenn in derselben Zeit 10 g Rohrzucker im Gefäß 1 verbraucht werden (Luft enthält 20,95 Vol.% Sauerstoff).

Für die Aufgabenteile c), d) und e) soll angenommen werden, dass in beiden Zellen zu Beginn als Vanadiumspezies nur VO^{2+} -Ionen ($c = 2,00\text{ mol/l}$) vorhanden sind und immer 15°C herrschen und die Reaktionsgefäße gleich groß sind.

- c) Welche Zellspannung wird zu beobachten sein, wenn die VO^{2+} -Konzentration in beiden Halbzellen auf die Hälfte gesunken ist?

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Berechnen Sie DG° für die Zellreaktion sowie DG als Funktion der Konzentrationen der Vanadiumspezies.

Äquivalente Mengen Rohrzucker und Luft reagieren in beiden Reaktionsgefäßen, die gleich groß sein sollen. Die Zellspannung betrage dann 0,32 V.

d) Berechnen Sie die Konzentrationen von V^{3+} bzw. VO_2^+ in den entsprechenden Halbzellen.

e) Berechnen Sie E° für das Redoxpaar $VO_2^+ + 4 H^+_{(aq)} / V^{2+} + 2 H_2O$

Standardpotentiale:

$$(V^{2+} / V(s)): E^\circ_1 = -1,20 \text{ V}$$

$$(V^{3+} / V(s)): E^\circ_3 = -0,89 \text{ V}$$

$$(VO^{2+} + 2 H^+_{(aq)} / V^{3+} + H_2O): E^\circ_2 = +0,34 \text{ V}$$

$$(VO_2^+ + 2 H^+_{(aq)} / VO^{2+} + H_2O): E^\circ_4 = +1,00 \text{ V}$$

Aufgabe 4-5

Die Kondensation von Natrium-2,4-dichlorphenolat mit Natriummonochloracetat zur Darstellung von Natrium-2,4-dichlorphenoxyacetat wird bei 100°C in wässriger Lösung durchgeführt.

a) Stellen Sie das Reaktionsschema auf (Strukturformeln aber kein Mechanismus).

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung und des Geschwindigkeitsgesetzes werden 2 Versuche bei 100°C durchgeführt:

I Natriummonochloracetat (NMCA) wird mit einem Überschuss von Natrium-2,4-dichlorphenolat (NDP) versetzt.

Dabei sind $c_0(\text{NDP}) = 10,00 \text{ mol/l}$ und $c_0(\text{NMCA}) = 0,1000 \text{ mol/l}$.

Anschließend bestimmt man $c(\text{NMCA})$ in Abhängigkeit von der Zeit:

t in min	0	0,5	1	1,5	2	3
c(NMCA) in mol/l	0,1000	0,0905	0,0815	0,0733	0,0658	0,0537

II NDP wird mit einem Überschuss von NMCA versetzt.

Dabei sind $c_0(\text{NDP}) = 0,0500 \text{ mol/l}$ und $c_0(\text{NMCA}) = 8,000 \text{ mol/l}$.

Anschließend bestimmt man $c(\text{NDP})$ in Abhängigkeit von der Zeit:

t in min	0	0,5	1	1,5	2	3
----------	---	-----	---	-----	---	---

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

c(NDP) in mol/l	0,0500	0,0460	0,0423	0,0390	0,0360	0,0304
-----------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

b) Bestimmen Sie aus diesen Daten das Geschwindigkeitsgesetz und die Geschwindigkeitskonstante.

Aufgabe 4-6

Die Zusammensetzung von Metallkomplexen kann photometrisch bestimmt werden, wenn die Komplexbildung mit einer Farbbildung einhergeht. Dazu wird eine Serie von Standardlösungen hergestellt, in denen die ursprüngliche Konzentration der Metallionen, der pH-Wert und alle anderen Bedingungen gleich, der Anteil des Liganden aber unterschiedlich sind.

Von jeder dieser Lösungen wird die Extinktion bestimmt und in einem Graphen (Extinktion gegen Menge des zugesetzten Liganden) dargestellt.

In dieser Aufgabe sollen Eisenionen mit 1,10-Phenanthrolin komplexiert werden.

In 8 Messkolben wurden je 2,0 cm³ einer 1,0·10⁻³ M Lösung von Fe³⁺ und 1 cm³ einer 10%-igen NH₂OH·HCl gegeben. Nachdem die Kolben 5 Minuten geschüttelt wurden, wurden verschiedene Mengen (siehe Tabelle) einer 1,1·10⁻² M Phenanthrolinlösung hinzugegeben, alle Lösungen mit einem Puffer auf pH = 2,5 gebracht und mit Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt.

Die Extinktion jeder Lösung wurde in einer 1 cm-Küvette gemessen (λ = 500 nm):

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
V in cm ³	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00	3,00
Extinktion	0,078	0,160	0,235	0,310	0,412	0,443	0,445	0,444

a) Warum wird NH₂OH·HCl hinzugegeben?

b) Fertigen Sie eine genaue Zeichnung der Messwerte an (Millimeterpapier steht zur Verfügung).

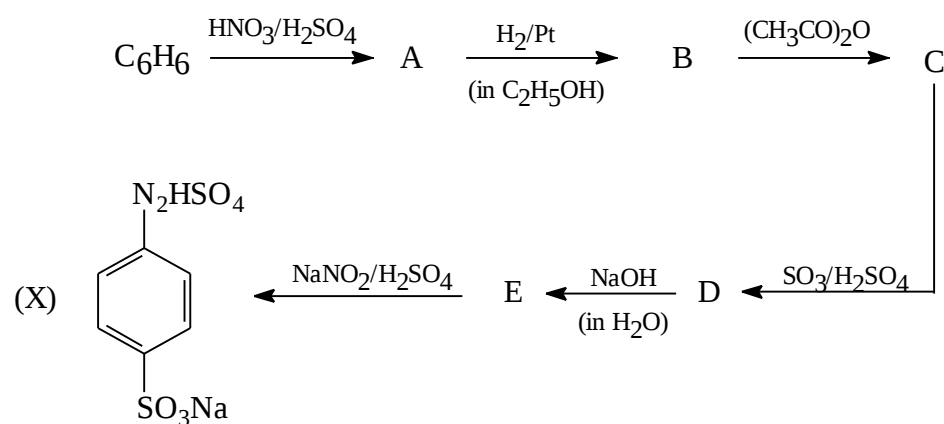
c) Welche Zusammensetzung hat der Eisen-Phenanthrolin-Komplex unter den obigen Bedingungen?

d) Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante des Eisen-Phenanthrolinkomplexes unter den obigen Bedingungen. Benutzen Sie dazu Versuch Nr. 4.

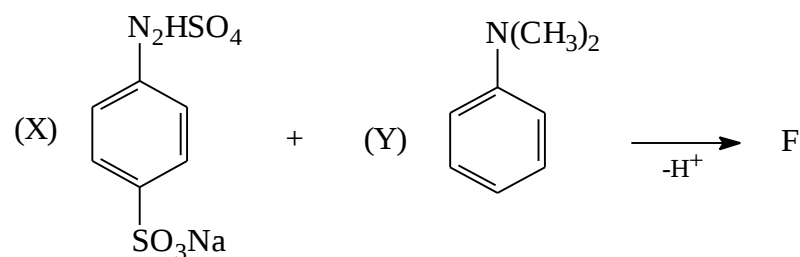
- e) Berechnen Sie, welches Volumen Phenanthrolinlösung hinzugefügt werden muss, damit 99,9 % der Eisenionen im Komplex gebunden sind. Benutzen Sie hier $K_{\text{Komplex}} = 7,5 \cdot 10^{13} \text{ (mol/l)}^{-n}$ (hier ist ein anderer Wert angegeben als der, der in d) bei der Rechnung herauskommt, n ist eine natürliche Zahl, die hier aber nicht angegeben wird, da man daraus Aufgabenteil c) lösen könnte).

Aufgabe 4-7

1. Gegeben seien die nachfolgenden Reaktionsschemata:



und



- a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis F an.
- b) Begründen Sie, warum sich Verbindung X nicht direkt aus B durch Umsetzung mit $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ darstellen lässt?
Verbindung X ist ein Salz.
- c) Geben Sie die Strukturformel mit allen Bindungen und Ionenladungen der Verbindung X wieder.

Verbindung X reagiert mit

- (b1) NaI,
(b2) KCN (CuCN) und

(b3) H₂O.

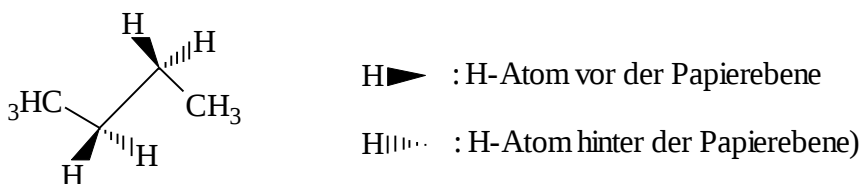
- d) Geben Sie die jeweiligen Reaktionsprodukte an.
- e) Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Reaktion X mit Y an.

Aufgabe 4-8

Racemisches (±)4-Methyl-1-hexen wird mit HBr umgesetzt.

- a) Geben Sie den Reaktionsmechanismus sowie die räumlichen Strukturen und die vollständigen Namen (IUPAC/CIP) aller an den Reaktionen beteiligten Verbindungen an.

(Hinweis für die Zeichnungen der räumlichen Strukturen: Beispiel Butan



- b) In welchem Verhältnis bilden sich die verschiedenen Verbindungen? Ist das gebildete Produktgemisch optisch aktiv? Begründen Sie.

Aufgabe 4-9

Gegeben sind das Massenspektrum (Spektrum 1) und das IR-Spektrum einer unbekannten Kohlenwasserstoffverbindung.

- a) Beschreiben Sie in Stichworten die beiden Methoden.
- b) Analysieren Sie die Spektren und versuchen Sie, möglichst viele Strukturdaten über den Kohlenwasserstoff vorherzusagen.
(Zur Interpretation der IR-Spektren siehe Formelanhang)
- c) Geben Sie mögliche Strukturen für den Kohlenwasserstoff an, die mit den spektroskopischen Daten im Einklang stehen.

Eine ¹H-NMR-Untersuchung zeigt im Spektrum vier unterschiedliche Signale.

- a) Welche Aussagen über die Struktur können Sie darau ziehen?
- b) Versuchen Sie mit dieser zusätzlichen Information, die in c) formulierten Verbindungen zu bestätigen bzw. auszuschließen.

Aufgabe 4-10

Eine Elementaranalyse der Verbindung X ergab die folgenden Werte:

<u>Atom:</u>	<u>Massenprozent:</u>
C	33,5
H	3,7
Cl	32,9
O	29,8

Die molare Masse der Verbindung X beträgt $214,8 \text{ g mol}^{-1}$.

a) *Geben Sie die Summenformel der Verbindung an.*

Zur Bestimmung der Strukturformel von X werden folgende Untersuchungen durchgeführt

- Verbindung X wird mit einer starken Base versetzt.
Es wird HCl abgespalten.
- Die entstandene Verbindung Y entfärbt Bromwasser. Weiter absorbiert Y zwei Äquivalente Wasserstoff bei einer Reduktion an einem Palladiumkatalysator.
- Eine Ozonolyse der Verbindung Y mit nachfolgender reduktiver Aufarbeitung ergibt zwei Fragmente Z1 und Z2 im Verhältnis 2:1.
Z1 hat die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$
und
Z2 hat die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$.

b) *Geben Sie die Strukturformeln von Y an sowie die Strukturformeln von Z1 und Z2 an.*

Bei Verbindung X kann es sich um eine von zehn Stereoisomeren handeln, denen drei Strukturisomere zugrunde liegen.

c) *Geben Sie die drei Strukturisomeren und die daraus resultierenden 10 Stereoisomeren an.*

Vierte Runde (Praxis)

1.

Herstellung einer Verbindung X aus Benzil ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$) mit Natriumborhydrid.

- 100 mg Benzil in einem Reagenzglas (Reagenzglas A) werden mit 1 ml 95% Ethanol gelöst, in dem man im Wasserbad bis zum Sieden erhitzt.
- Die Lösung wird im Eiswasserbad gekühlt (ca. 3 min, es kann evtl. wieder Benzil ausfallen) und ca. 20 mg Natriumborhydrid (Reagenzglas B) hinzugegeben, welches mit einem Glasstab im Reagenzglas A zerrieben wird.
- Nach ca. 10 min. fügt man 1 ml Wasser hinzu und lässt das Gemisch 10 min. sieden.
- Man gibt anschließend genau 2 ml siedendes Wasser hinzu und lässt im Eiswasserbad abkühlen (Kristallisation).
- Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, werden die Kristalle abgesaugt und an der Luft getrocknet.

a) *Bestimmen Sie die Ausbeute des getrockneten Feststoffes X in mg.*

Geben Sie die Reaktionsgleichung zur Verbindung X wieder.

Berechnen Sie Ihre Ausbeute in % der theoretisch möglichen Ausbeute.

b) *Kristallisieren Sie Ihr Rohprodukt um, indem Sie es in wenig Ethanol in der Hitze lösen und durch Zugabe von wenig Wasser und langsamem Abkühlen auskristallisieren.*

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt der Verbindung X.

Vom gereinigten Produkt X werden ca. 5 mg in ein Reagenzglas eingewogen und mit ca. 5 Tropfen Ethanol gelöst.

Mit einer Kapillarpipette werden auf einer DC-Platte

- *das gelöste Produkt X*
- *die Ausgangssubstanz Benzil (gelöst in Ethanol) und*
- *Natriumborhydrid (gelöst in Ethanol) aufgebracht.*

Eluiert wird in einer Laufkammer mit einem Lösemittelgemisch aus Ethylacetat (jeweils eine Flasche auf einem Tisch vorhanden) und aus Heptan (jeweils eine Flasche auf einem Tisch vorhanden) im Verhältnis:

$$\frac{\text{Ethylacetat}}{\text{Heptan}} = \frac{1}{6}$$

Die entstandenen peaks werden mit Hilfe einer UV-Lampe sichtbar gemacht.

- c) *Markieren Sie die einzelnen Peaks und kommentieren Sie aus dem Ergebnis die Reinheit Ihres Produktes X.*

2. Bestimmung des Wassergehalts von $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

1. Herstellung der Stammlösung.

Gelöst wird mit Wasser und die Lösung in einem 250ml Meßkolben aufgefüllt.

2. Bestimmung des Cl^- -Ionenanteils mit einer eingestellten Maßlösung von Silbernitrat.

Titriert werden 3 x 25 ml-Portionen mit 0,1 mol/l AgNO_3 . Indikator: K_2CrO_4 .

a) Geben Sie den Cl^- -Gehalt Ihrer Probe in mol und die daraus resultierende Masse an CaCl_2 an.

3. Bestimmung des Ca^{2+} -Ionenanteils nach Fällung als Oxalat und Titration des Oxalats mit Permanganat.

100 ml der Stammlösung + 100 ml H_2O werden mit einem Überschuß einer Oxalatlösung (wird gestellt) in der Hitze (60°C - 70°C) versetzt und 15 Minuten bei 70°C gerührt, dann im Wasserbad 5 Minuten gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Der gesamte Filter wird im Becherglas mit verdünnter Salzsäure behandelt (40 ml H_2O + 20 ml 25%ige HCl). Die Lösung wird abfiltriert und in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. Es werden 25 ml-Proben unter Zusatz von 10 ml 25%iger HCl und einer Spatelspitze Mangan(II)sulfat titriert. Titriert wird mit einer eingestellten Permanganatlösung insgesamt drei Gänge.

b) Geben Sie den Ca^{2+} -Gehalt Ihrer Probe in Mol und die daraus resultierende Masse an CaCl_2 an.

c) Interpretieren Sie die Ergebnisse beider Titrations (a und b). Bestimmen Sie den Wassergehalt x der Probe.

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

Die Lösungen der ersten Runde

Lösung Aufgabe 1-1

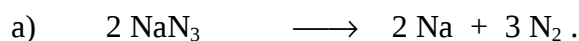
Allgemeines Reaktionsschema	Mn_xO_y	$\rightarrow \text{Mn}_x\text{O}_{y-n} + n/2 \text{O}_2$
Molmassen der Oxide	$x \cdot 54,93 + y \cdot 16,00$	$x \cdot 54,93 + (y - n) \cdot 16,00$
Massenprozente der Oxide	100%	100% - 12,27%
Damit ist	$\frac{x \cdot 54,93 + (y - n) \cdot 16,00}{x \cdot 54,93 + y \cdot 16,00} = 1 - 0,1227$ $\frac{x \cdot 54,93 + y \cdot 16,00}{x \cdot 54,93 + y \cdot 16,00} - \frac{n \cdot 16,00}{x \cdot 54,93 + y \cdot 16,00} = 1 - 0,1227$ $\frac{(x \cdot 54,93 + y \cdot 16,00) \cdot 0,1227}{16,00} = n$	

Stellt man nun systematisch eine Wertetabelle für verschiedene mögliche Werte von x und y auf und berechnet daraus n, kommt man bei x = 3 und y = 6 auf n = 2, d.h. Mn_3O_6 (= 3 MnO_2) wandelt sich beim Erhitzen in Mn_3O_4 um.

Formel der Oxide: MnO_2 und Mn_3O_4



Lösung Aufgabe 1-2



[Im Airbag befinden sich weitere Stoffe, die mit Natrium zu ungefährlichen Stoffen reagieren.]

Berechnung der Stoffmenge von 50 l bei T = 393 K und p = 1300 hPa:

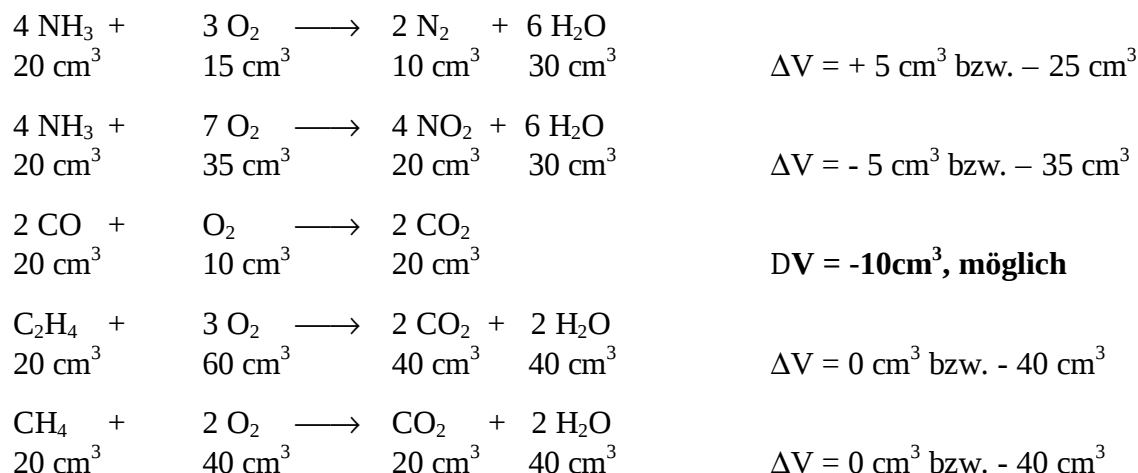
$$n(\text{N}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad n(\text{N}_2) = \frac{130000 \text{ Pa} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 393 \text{ K}} \quad n(\text{N}_2) = 1,99 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaN}_3) = 2/3 \cdot n(\text{N}_2) \quad n(\text{NaN}_3) = 1,33 \text{ mol}$$

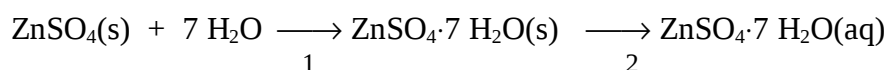
$$m(\text{NaN}_3) = n(\text{NaN}_3) \cdot M(\text{NaN}_3) \quad m(\text{NaN}_3) = 1,33 \cdot 65,02 \text{ g} \quad m(\text{NaN}_3) = 86,2 \text{ g}$$

b) (es wird ΔV jeweils für $\vartheta > 100^\circ\text{C}$ bzw. $\vartheta < 100^\circ\text{C}$ angegeben)





Lösung Aufgabe 1-3



Aus den Experimenten lassen sich ΔH_{1+2} für den gesamten Vorgang und ΔH_2 für den 2.Vorgang errechnen.

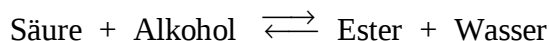
Es ist jeweils $\Delta H = (-\Delta T \cdot 0,900 \text{ kJ/K})/n$ mit $n = m/M$, $M(\text{ZnSO}_4) = 161,46 \text{ g/mol}$

$$\Delta H_{1+2} = \frac{\Delta T_{1,2} \cdot 0,900}{7,8 / 161,46} \text{ kJ / mol} = - 18,07 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = \frac{0,31 \cdot 0,900}{12,3 / 287,57} \text{ kJ / mol} = 6,52 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{1+2} - \Delta H_2 \quad \text{DH}_1 = - 24,6 \text{ kJ/mol}$$

Lösung Aufgabe 1-4



Bei den Versuchen a) bzw. b) ist $c_0(\text{Essigsäure}) = c_0(\text{Alkohol}) = c_0(\text{Ester})$.

$$c_0 = \frac{0,050 \text{ mol}}{60,50 \cdot 10^{-3} \ell} \quad c_0 = 0,826 \text{ mol/}\ell.$$

a) Verbrauch Natronlauge durch nicht umgesetzte Essigsäure = $(6,65 - 3,90) \text{ cm}^3 = 2,75 \text{ cm}^3$.
 $c(\text{Essigsäure im Gleichgewicht}) \cdot V(\text{Essigsäure}) = c(\text{Natronlauge}) \cdot V(\text{Natronlauge})$,
 $c(\text{Essigsäure i. Gl.}) \cdot 1 \text{ cm}^3 = 0,10 \text{ mol/}\ell \cdot 2,75 \text{ cm}^3$.

$$c(\text{Essigsäure i. Gl.}) = 0,275 \text{ mol/}\ell = c(\text{Ethanol i. Gl.})$$

$$c(\text{Ester i. Gl.}) = c_0(\text{Essigsäure}) - c(\text{Essigsäure i. Gl.}) = c(\text{Wasser i. Gl.})$$

$$c(\text{Ester im Gl.}) = (0,826 - 0,275) \text{ mol/l} = 0,551 \text{ mol/l}.$$

$$K = [c(\text{Ester i. Gl.}) \cdot c(\text{Wasser i. Gl.})] / [c(\text{Alkohol i. Gl.}) \cdot c(\text{Essigs. i. Gl.})] \quad K = 4,0$$

b) Verbrauch durch Essigsäure = $2,70 \text{ cm}^3$.

$$c(\text{Essigsäure i. Gl.}) = 0,270 \text{ mol/l} = c(\text{Alkohol i. Gl.})$$

$$c(\text{Ester i. Gl.}) = (0,826 - 0,270) \text{ mol/l} = 0,556 \text{ mol/l} \quad K = 4,25$$

Als Mittelwert ergibt sich **K = 4,1**

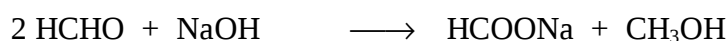
Lösung Aufgabe 1-5

a) Die empirische Formel von A lautet CH_2O . $(\text{CH}_2\text{O})_n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$

b) **1. Fall: $n = 1$**

$A_1 = \text{HCHO}$ (Formaldehyd)

Reaktion 1:

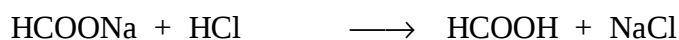


(Cannizzaro-Reaktion)

B: Natriumformiat, Natriummethanat

C: Methanol

Reaktion 2:



D: Ameisensäure

Reaktion 3:



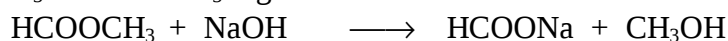
2. Fall: $n = 2$

$A_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$ bzw. $A_3 = \text{HCOOCH}_3$

Methylformiat (Methylmethanat)

A_2 ist auf Grund der nachfolgenden Reaktionen nicht möglich.

$A_3 = \text{HCOOCH}_3$ ergibt für Reaktion 1:



(Verseifung)

Verbindungen B, C und D sind identisch zu Fall $n = 1$.

3. Fall: $n = 3$

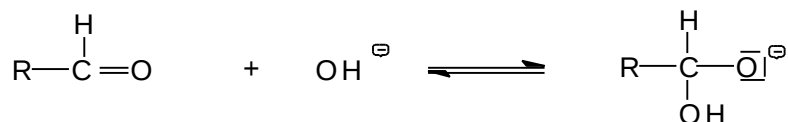
$A_4 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ergibt keine sinnvolle Lösung.

4. Fall: $n = 4$

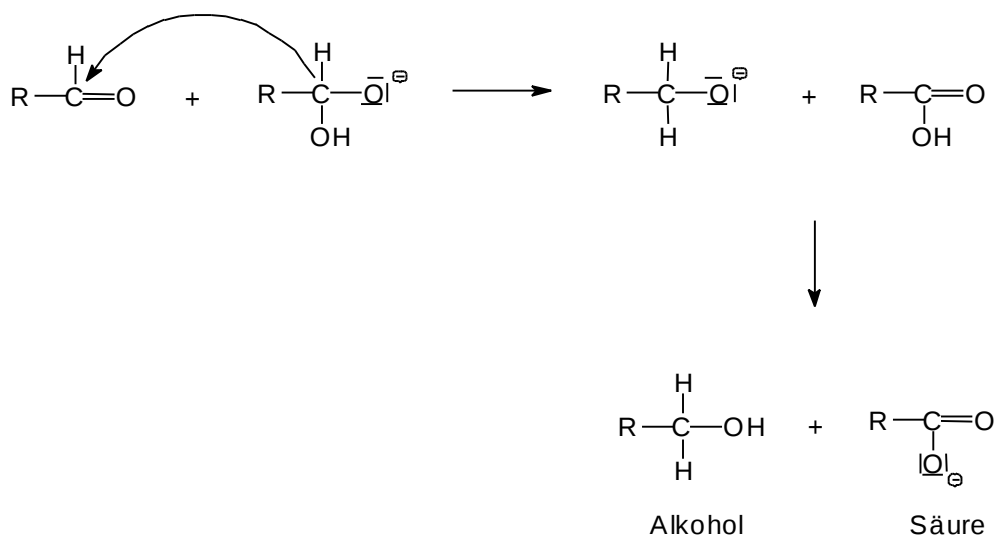
$A_5 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ kann ein Ester der Hydroxyessigsäure mit Ethandiol sein. Die Reaktionen verlaufen analog zu A_2 .

c) zu Fall 1: **Cannizzaro-Reaktion**

1.Schritt (nucleophile Addition):



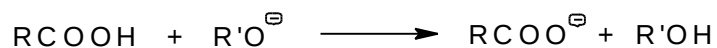
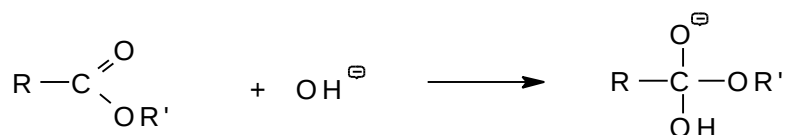
2.Schritt (Redox-Reaktion):



zu Fall 2: **Verseifung**

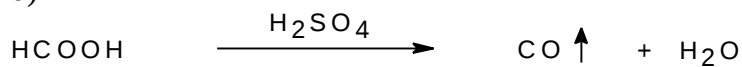
Alkalische Hydrolyse des Esters.

Nucleophile Addition:



Die Alkoholgruppe behält dabei das Sauerstoffatom, das sie im Ester bereits besaß.

d)



Die Lösungen der zweiten Runde

(Die Lösungen sind ausführlicher als von den Schülern erwartet wird. Sie sollen so denen, die nicht alles richtig gelöst haben, das Verstehen erleichtern)

Lösung Aufgabe 2-1

a) Nach der Nernstschen Gleichung ergibt sich für die gemessene Spannung U

$$U = \frac{R \cdot T}{F} (\ln c_0(\text{Ag}^+) - \ln c(\text{Ag}^+)) \quad \text{mit} \quad c_0 = \text{Konzentration in Halbzelle 1,}$$

c = Konzentration in Halbzelle 2.

$$c_0 = (50 \cdot 10^{-3} \ell \cdot 0,0100 \text{ mol}/\ell) / (100 \cdot 10^{-3} \ell) = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell.$$

$$\ln c(\text{Ag}^+) = \ln 5,00 \cdot 10^{-3} - \frac{U \cdot F}{R \cdot T}$$

	1	2	3	4
V in ml	20	30	40	50
U in mV	192	224	242	256
c(Ag ⁺) in mol/ℓ	2,83·10 ⁻⁶	8,13·10 ⁻⁷	4,04·10 ⁻⁷	2,34·10 ⁻⁷

b) Die Volumenänderungen durch die Zugabe von V ml Ammoniaklösung müssen berücksichtigt werden. Nach a) kann man aus c(Ag⁺) die Stoffmenge n(Ag⁺) berechnen:

$$n(\text{Ag}^+) = c(\text{Ag}^+) \cdot (0,1 \ell + V/1000).$$

Die Differenz zu n₀(Ag⁺) = 5,00·10⁻⁴ mol ergibt die Silberionenmenge, die zum Komplex reagiert hat, durch Division durch das Volumen erhält man die Konzentration:

$$c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = (n_0(\text{Ag}^+) - n(\text{Ag}^+)) / (0,1 \ell + V/1000).$$

Die Stoffmenge NH₃ erhält man als Differenz der zugegebenen Menge NH₃ (= 0,1 mol/ℓ · (V/1000)) und der doppelten Stoffmenge von [Ag(NH₃)₂]⁺ (= n₀(Ag⁺) - n(Ag⁺)), durch die entsprechende Division dann die Konzentration:

$$c(\text{NH}_3) = (0,1 \text{ mol}/\ell \cdot (V/1000) - 2 \cdot n_0(\text{Ag}^+) + 2 \cdot n(\text{Ag}^+)) / (0,1 \ell + V/1000).$$

$$\text{Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich nach } K = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)}.$$

	1	2	3	4
n(Ag ⁺) in mol	3,39·10 ⁻⁷	1,06·10 ⁻⁷	5,65·10 ⁻⁸	3,51·10 ⁻⁸
c([Ag(NH ₃) ₂] ⁺)	4,16·10 ⁻³	3,85·10 ⁻³	3,57·10 ⁻³	3,33·10 ⁻³
c(NH ₃) in mol/ℓ	8,34·10 ⁻³	15,4·10 ⁻³	21,4·10 ⁻³	26,7·10 ⁻³
K in (mol/ℓ) ⁻²	2,12·10 ⁷	2,00·10 ⁷	1,93·10 ⁷	2,00·10 ⁷

Als Mittelwert ergibt sich **K = 2,01·10⁷ (mol/ℓ)⁻²**.

c) Die zugehörige Gleichgewichtskonstante ergibt sich aus $K^* = \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) \cdot c(NH_3)}$

Die Komplex- und die Silberionenkonzentration können aus Aufgabenteil b) übernommen werden, die NH_3 -Konzentration muss neu berechnet werden:

$$c(NH_3) = (0,1 \text{ mol/l} \cdot (V/1000) - n_0(Ag^+) + n(Ag^+)) / (0,1 \ell + V/1000).$$

	1	2	3	4
$c(NH_3)$ in mol/l	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$
K' in (mol/l) $^{-1}$	$1,18 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$3,54 \cdot 10^5$	$4,74 \cdot 10^5$

Dieser Wert ist nicht annähernd konstant, diese Reaktion kommt nicht in Frage.

d) Um 7 Konzentrationen festzustellen, müssen 7 Gleichungen aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} (1) \quad & c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = 1,56 \cdot 10^{-10} (\text{mol/l})^2 & (2) \quad & c(Ag^+) \cdot c(Br^-) = 7,70 \cdot 10^{-13} (\text{mol/l})^2 \\ (3) \quad & \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3)} = 10^{-4,75} \text{ mol/l} & (4) \quad & c(NH_4^+) = c(OH^-) \\ (5) \quad & \frac{c([Ag(NH_3)_2]^+)}{c(Ag^+) \cdot c^2(NH_3)} = 1,00 \cdot 10^7 (\text{mol/l})^{-1} \\ (6) \quad & c(Cl^-) + c(Br^-) = c(Ag^+) + c([Ag(NH_3)_2]^+) \\ (7) \quad & c(NH_4^+) + c(NH_3) + 2 \cdot c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0,02 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung dieses Systems können Abschätzungen vorgenommen werden:

- (1) / (2): $c(Cl^-)/c(Br^-) \approx 200/1$ d.h. man kann den Anteil an Ag^+ , der durch $AgBr$ beigesteuert wird, vernachlässigen.
- wegen (5) ist $c(Ag^+) \ll c([Ag(NH_3)_2]^+)$ d.h. man kann annehmen, dass die in Lösung gegangenen Silberionen vollständig komplexiert sind, d.h. $c(Cl^-) \approx c([Ag(NH_3)_2]^+)$

Es sei $x = c(Cl^-) = c([Ag(NH_3)_2]^+)$ und $y = c(NH_4^+) = c(OH^-)$. Dann ergibt (1)·(5):

$$1,56 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{c^2(NH_3)} \quad (\text{mit (7)}) \Rightarrow (8) \quad \sqrt{1,56 \cdot 10^{-3}} = \frac{x}{0,02 - y - 2x}$$

$$(3) \text{ mit (4) und (7):} \quad (9) \quad 10^{-4,75} = \frac{y^2}{0,02 - y - 2x}$$

Fasst man (8) und (9) zusammen, ergibt sich eine quadratische Gleichung mit der Lösung $y = 5,66 \cdot 10^{-4}$. Daraus ergeben sich die folgenden Konzentrationen:

$$\begin{aligned} c(NH_4^+) &= c(OH^-) = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} & c(NH_3) &= 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \\ c(Ag^+) &= 2,19 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} * (2,20 \cdot 10^{-7}) & c(Cl^-) &= 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} * (7,08 \cdot 10^{-4}) \\ c([Ag(NH_3)_2]^+) &= 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} * (7,12 \cdot 10^{-4}) & c(Br^-) &= 3,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} * (3,49 \cdot 10^{-6}) \end{aligned}$$

* Man kann auch das Gleichungssystem der 7 Ausgangsgleichungen lösen. Die Näherungslösungen

stimmen mit diesen Werten weitgehend überein, nur in die mit * gekennzeichneten Werte zeigen kleine Abweichungen gegenüber den in Klammern hinzugefügten genaueren Werte.

Lösung Aufgabe 2-2

Bei 300°C bilden sich nur die Metalloxide. Das flüchtige Oxid hat demnach einen Sauerstoffgehalt von $m(\text{O}) = 0,6683 \cdot 0,2518 \text{ g} = 0,1683 \text{ g}$.

Das sind $n(\text{O}) = 0,1683/16,00 \text{ mol} = 0,0105 \text{ mol}$ Sauerstoff.

Die Masse des Metalls im flüchtigen Oxid ist dann $m(\text{Me}) = 0,6683 \text{ g} - 0,1683 \text{ g} = 0,5000 \text{ g}$, die Ausgangsprobe enthält also die beiden Metalle im Massenverhältnis 1:1.

Berechnung der Molmasse des Metalls im flüchtigen Oxid Me_2O_x .

Im Oxid ist $1/2 \cdot n(\text{Me}) = 1/x \cdot n(\text{O})$. Mit $n = m/M$ ist

$$M = x \cdot \frac{m(\text{Me})}{2 \cdot m(\text{O}) / M(\text{O})} = x \cdot 23,77 \text{ g/mol.}$$

x=1 $M = 23,77 \text{ g/mol}$: keine Lösung,

x=2 $M = 47,53 \text{ g/mol}$: ggf Titan, aber TiO ist auf diese Weise nicht herstellbar, außerdem sieht es bronzefarben aus und kann aus Salzsäure keine Chlor freisetzen: keine Lösung,

x=3 $M = 71,30 \text{ g/mol}$ keine Lösung,

x=4 $M = 95,07 \text{ g/mol}$: keine Lösung,

x=5 $M = 118,84 \text{ g/mol}$: ggf Sn, aber Sn_2O_5 ist nicht bekannt, keine Lösung,

x=6 $M = 142,60 \text{ g/mol}$; keine Lösung,

x=7 $M = 166,37 \text{ g/mol}$ keine Lösung,

x=8 $M = 190,14 \text{ g/mol}$ **Osmium**, OsO_4 hat die genannten Eigenschaften:

Es ist ein starkes Oxidationsmittel und kann konz. Salzsäure oxidieren.

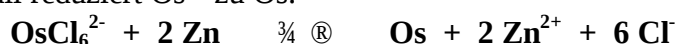
Die gelbe Oxidportion enthält $m(\text{OsO}_4)/M(\text{OsO}_4) = 2,629 \cdot 10^{-3} \text{ mol OsO}_4$.

Die Masse des bei der Oxidation freiwerdenden Gases beträgt $m = V \cdot \rho$, $m = 0,3727 \text{ g}$. Dabei liegen $n = p \cdot V / (R \cdot T)$, $n = 5,254 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Gas vor. Die Molmasse dieses Gases ist $M = m/n$, $M = 70,94 \text{ g/mol}$. Es handelt sich um Chlor (Cl_2). $n(\text{OsO}_4) : n(\text{Cl}_2) = 2,629 : 5,254$



Der Chlorgehalt in OsCl_4 beträgt $100\% \cdot 4 \cdot 35,45/382 = 42,71\%$, die isolierte Verbindung enthält mehr Chlor: $\text{OsCl}_4 + 2 \text{KCl} \quad \frac{3}{4} \text{ ®} \quad \text{K}_2\text{OsCl}_6$ mit einem Chlorgehalt von K_2OsCl_6 von 44,21%.

Zink als unedles Metall reduziert Os^{4+} zu Os:



Die rote Metalloxidportion enthält $0,7149 \text{ g} - 0,5000 \text{ g} = 0,2149 \text{ g}$ Sauerstoff, das sind $0,01343 \text{ mol}$. Das andere Metall hat demnach eine Molmasse von $n \cdot 0,5000 / (2 \cdot 0,01343) \text{ g/mol} = n \cdot 18,61 \text{ g/mol}$. Es kommt nur Eisen in Frage ($n = 3$), das Metalloxid hat die Formel Fe_2O_3 . Die Gleichungen für die Anfangsreaktionen lauten:



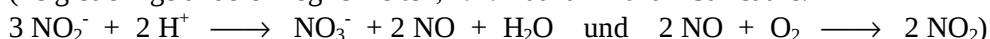
die Ausgangsportion enthält 50% Eisen und 50% Osmium (jeweils Massenprozent).

Lösung Aufgabe 2-3

Teil A



(Es gibt einige andere Möglichkeiten, z.B. Natriumnitrit + Salzsäure:



- b) Bekannt sind der Druck des Gases im Kolben (= Außendruck), das Volumen (321 ml) und die Masse des Gasgemisches aus NO_2 und N_2O_4 (110,9446 g – 109,9736 g = 0,9710 g). Aus diesen Daten lassen sich die Stoffmenge des Gasgemisches und mit Hilfe der Molmassen die Stoffmengen NO_2 und N_2O_4 berechnen. Über die Partialdrücke kommt man dann zu K_p .

(Die Zwischenergebnisse werden gerundet angegeben, es wird aber mit den ungerundeten Werten weitergerechnet)

$$n = p \cdot V / (R \cdot T) \quad n_{\text{gesamt}} = 101300 \text{ Pa} \cdot 321 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 303 \text{ K})$$

$$n_{\text{gesamt}} = 0,0129 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0129 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) \cdot M(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot M(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,9710 \text{ g} \quad \Rightarrow$$

$$n(\text{NO}_2) = 4,707 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad n(\text{N}_2\text{O}_4) = 8,201 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p = p_{\text{gesamt}} \cdot n / n_{\text{gesamt}} \quad p(\text{NO}_2) = 101300 \text{ Pa} \cdot 4,707 / 12,9$$

$$p(\text{NO}_2) = 36940 \text{ Pa} \quad p(\text{N}_2\text{O}_4) = 64360 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad K_{p_{303\text{K}}} = 21,21 \text{ kPa}$$

$$K_c = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad c = n/V \quad \text{mit } V = 0,321 \text{ l} \quad \Rightarrow$$

$$c(\text{NO}_2) = 0,01467 \text{ mol/l} \quad c(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,02555 \text{ mol/l} \quad K_{c_{303\text{K}}} = 8,418 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$K_x = \frac{x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad x = n / n_{\text{gesamt}} \quad \Rightarrow$$

$$x(\text{NO}_2) = 0,3647 \quad x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,6353 \quad K_x = 0,2093$$

- c) Um ΔH und ΔS zu berechnen, wird $K_{p_{333\text{K}}}$ ausgerechnet, dann mit Hilfe der van t'Hoff'schen Reaktionsisobaren ΔH bestimmt. Aus K_p lässt sich das thermodynamische K und daraus dann ΔG berechnen. ΔG und ΔH dienen der Bestimmung von ΔS .

Für 60°C (333K) lässt sich $K_{p_{333\text{K}}}$ analog zu $K_{p_{303\text{K}}}$ berechnen:

Lösungen 2.Runde

$$m = 0,7084 \text{ g}$$

$$n(\text{NO}_2) = 8,090 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p(\text{NO}_2) = 69780 \text{ Pa}$$

$$n_{\text{gesamt}} = 0,01175 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 3,655 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 31520 \text{ Pa}$$

$$K_{p_{333\text{K}}} = 154,5 \text{ kPa}$$

$$\text{van t'Hoff'schen Reaktionsisobare: } \ln(K_{p_{303\text{K}}}/K_{p_{333\text{K}}})^* = -\Delta H \cdot (303^{-1} - 333^{-1})/R$$

⇒

$$\Delta H = 55,52 \text{ kJ/Formelumsatz}$$

(* hier darf auch K_x , nicht aber K_c anstelle von K_p verwendet werden, denn hier ist $K_{p_1}/K_{p_2} \neq K_{c_1}/K_{c_2}$)

Es ist $\ln K = -\Delta G/(R \cdot T)$. Dieses thermodynamische K steht mit K_p im Zusammenhang über $K_p = K \cdot p_o^{\Delta n}$, wobei p_o der Standarddruck und Δn die Stoffmengendifferenz der Reaktionsgleichung darstellen. Hier ist $p_o = 101300 \text{ Pa}$ und $\Delta n = 1$.

⇒

$$K_{303\text{K}} = 0,2093$$

bzw.

$$K_{333\text{K}} = 1,525.$$

Mit $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ ergibt sich

$$\Delta G_{303\text{K}} = 3939 \text{ J/Formelumsatz}$$

bzw.

$$\Delta G_{333\text{K}} = -1168 \text{ J/Formelumsatz.}$$

Mit $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ erhält man in beiden Fällen $\Delta S = 170,2 \text{ JK}^{-1}/\text{Formelumsatz}$.

d) $\Delta H > 0$, da zur Teilung von N_2O_4 Energie benötigt wird,

$\Delta S > 0$, da sich bei der Reaktion die Teilchenzahl erhöht.

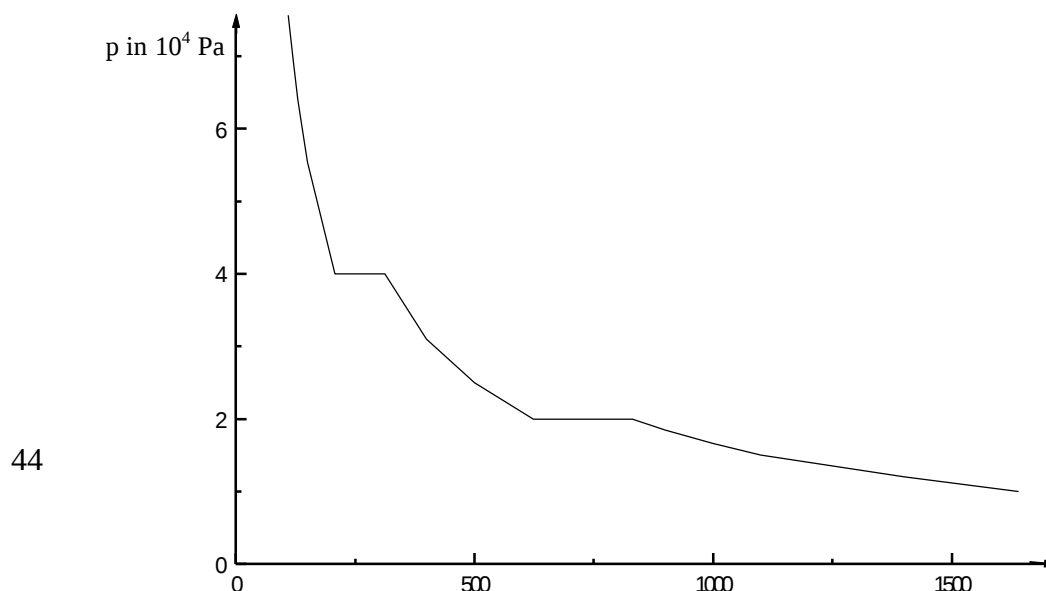
Teil B

Der Anfangsdruck lässt sich nach $p = nRT/V$ ausrechnen: $p_o = 1,0 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

Solange der CO_2 -Druck nicht den Wert $p = 2,0 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ($= K_1$) erreicht, findet keine Reaktion zwischen den Metalloxiden und CO_2 statt. Bei $p = 2,0 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ reagiert CO_2 mit CaO zu CaCO_3 , bis alles CaO umgewandelt ist. Die analoge Überlegung gilt für MgO bei $4,0 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Sonst gilt die allgemeine Gasgleichung.

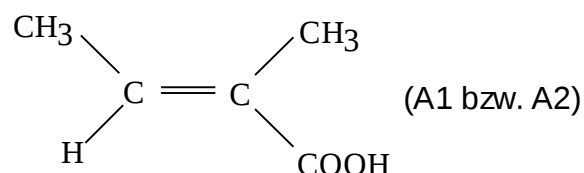
$n(\text{CO}_2)$	2	2	2	2	2	2	1,5	1,5
$V \text{ in } \ell$	1640	1400	1100	1000	900	831	624	500
$p \text{ in } 10^4 \text{ Pa}$	1,0	1,2	1,5	1,7	1,8	2,0	2,0	2,5

$n(\text{CO}_2)$	1,5	1,5	1	1	1	1	1	1
$V \text{ in } \ell$	400	312	208	150	140	130	120	110
$p \text{ in } 10^4 \text{ Pa}$	3,1	4,0	4,0	5,5	5,9	6,4	6,93	7,6

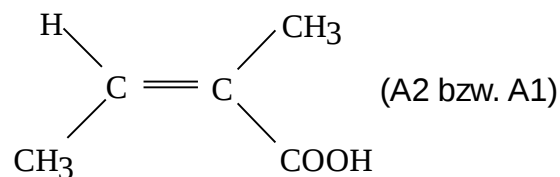


Lösung Aufgabe 2-4

a) Bestimmung der Isomeren A1 und A2



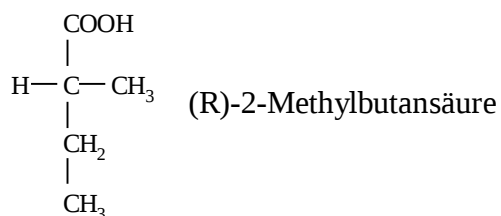
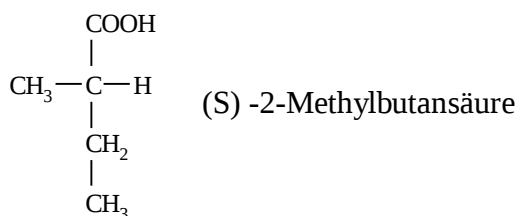
cis-2-Methyl-2-butensäure
und
E-2-Methyl-2-butensäure



trans-2-Methyl-2-butensäure
Z-2-Methyl-2-butensäure

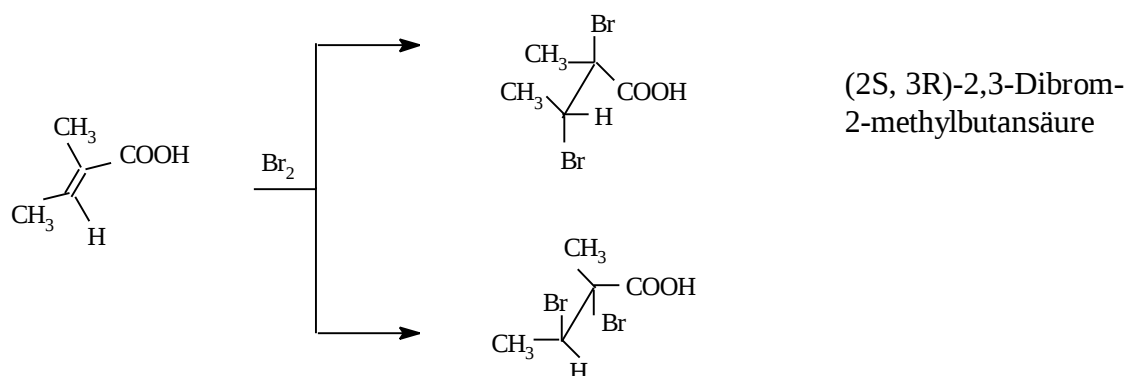
(Priorität der Liganden: $\text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$. In diesem Fall stimmen daher cis-trans Nomenklatur und die Bezeichnung nach der absoluten Konfiguration nicht überein.)

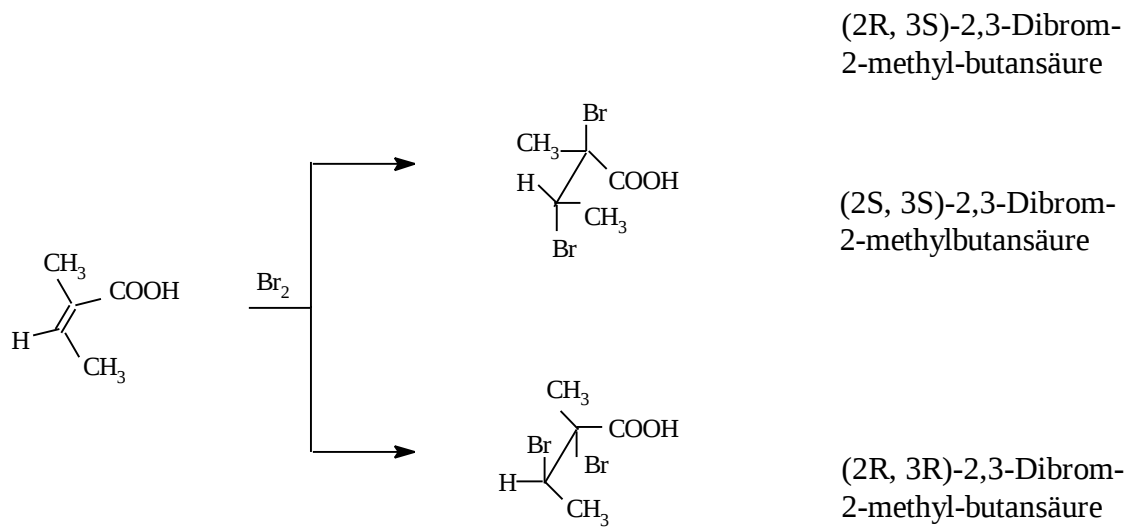
b) Isomere der Carbonsäure B. Bei der Hydrierung von A1 und A2 entsteht jeweils die gleiche Carbonsäure B, die ein Chiralitätszentrum enthält und daher in Form eines racemischen Gemisches anfällt:



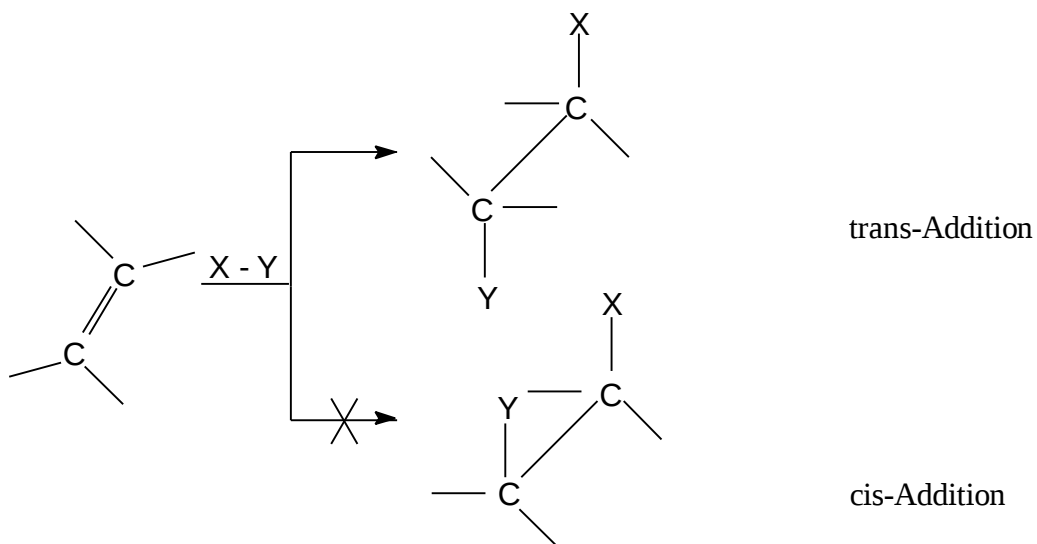
c) Die Richtung der optischen Drehung kann nicht aus der absoluten Konfiguration geschlossen werden.

d) Umsetzung mit Brom. Es entstehen zwei neue Chiralitätszentren





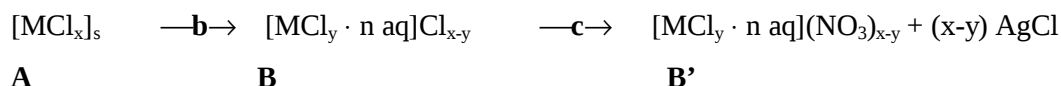
e) Es handelt sich um eine stereoselektive Reaktion: trans-Addition. Dabei bildet sich in einem ersten Schritt ein Bromiumion und darauf über einen Rückseitenangriff das Endprodukt. Es entstehen zwei neue Chiralitätszentren.



- f) Aus den Isomeren A1 und A2 entstehen jeweils zwei Enantiomerenpaare (2S, 3R- und 2R, 3S- bzw. 2S, 3S- und 2R, 3R-). Die beiden Enantiomerenpaare sind diastereomer zueinander (z.B. 2S, 3R- zu 2S, 3S-, etc.).

Lösung Aufgabe 2-5

- a) Keine thermodynamische, sondern kinetische Hemmung, denn die Reaktion lässt sich katalysieren.
- b) Offensichtlich enthält **A** pro Formeleinheit mehr als ein Chlorid und deren Abspaltung geschieht stufenweise. Wenn also folgende Reaktion stattfindet:



kann man für verschiedene x und y die Molmasse von M berechnen:

$$[M(M) = \text{Molmasse von M}]$$

$$n(\text{AgCl}) = m(\text{AgCl}) / M(\text{AgCl}) = 0,905 \text{ g} / 143,321 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,314 \text{ mmol}$$

$$n(\mathbf{A}) = n(\text{AgCl}) / (x-y)$$

In **A**:

$$m(\text{Cl}) = n(\mathbf{A}) \cdot x \cdot M(\text{Cl})$$

$$m(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) \cdot (x / (x-y)) \cdot M(\text{Cl})$$

$$m(\text{M}) = 1,000 \text{ g} - m(\text{Cl}) = \dots$$

$$M(\text{M}) = m(\text{M}) / n(\mathbf{A})$$

x / y →	1	2	3	4
2	M(M) = 87.4			
3	M(M) = 210.4	M(M) = 52.02		
4	M(M) = 333.3	M(M) = 174.9	M(M) = 16.6	
5	M(M) = 456.2	M(M) = 297.9	M(M) = 139.5	M(M) < 0

Nur $x = 3$, $y = 2$ gibt eine chemisch sinnvolle Lösung, $M = Cr$, $A = CrCl_3$

- c) Oktaedrisch koordiniertes Cr^{3+} besitzt eine halbgefüllte Schale, ist daher kinetisch inert ($Cr^{3+} : t_{2g}^3 e_g^0$). Angriffe von Liganden sind wegen der halbgefüllten t_{2g} -Schale schlecht möglich.
- d) Das Reduktionsmittel reduziert Cr(III) an der Oberfläche von **A** zu labilem Cr(II). Dieses kann daher den Kristallverband verlassen und geht in Lösung. Das gelöste Cr(II) kann nun seinerseits festes Cr(III) reduzieren, und geht dabei in (weiterhin gelöstes) Cr(III) über. Während einer dieser Schritte wird ein Chlorid-Ion abgegeben usw.
- e) a) $[CrCl_3(H_2O)_3]$
 b) $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$
 c) $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$
 d) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
- f) in **B**: $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ (cis- bzw. trans-Form)
 in **C**: $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$
 in **D**: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
- g) **E**: CrO_4^{2-} , **F**: $Cr_2O_7^{2-}$, **G**: CrO_3 , Struktur polymer $(-O-CrO_2-)_n$, keine diskreten CrO_3 -Moleküle.
- h) **H**: $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, Elektronenkonfiguration von Cr^{II} : d^4 ,
 high spin – Komplex: $t_{2g}^3 e_g^1$ (tatsächliche Konfiguration; $\mu_{spin\ only} = 4,90\ \mu_B$)
 low spin – Komplex: $t_{2g}^4 e_g^0$ ($\mu_{spin\ only} = 2,83\ \mu_B$, nur 2 ungepaarte Elektronen).
 Wasser ist ein schwacher Ligand und erzeugt nur ein schwaches Ligandenfeld, daher liegt ein high spin – Komplex vor.
- i) Im high – spin – Komplex ist das e_g -Elektron entartet $\rightarrow$ Jahn-Teller-Effekt; durch die Verzerrung wird die Entartung der e_g -Orbitale aufgehoben.
- j) **I** liegt dimer vor, der Diamagnetismus lässt sich mit einer $Cr^{II}-Cr^{II}$ – Vierfachbindung erklären.

Lösungen 2.Runde

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

a) C b) C c) A d) C und E e) A f) A g) B h) B und D

Lösung Aufgabe 3-2

a) Für 150 m^3 im Jahr werden insgesamt 144 kg NaCl verwendet, zum Austausch wird aber nur ein Drittel davon, 48 kg, benötigt.

48 kg NaCl entsprechen $48.000 / (22,99 + 35,45) \text{ mol} = 821 \text{ mol NaCl}$.

Diese Menge kann halb soviel Ca^{2+} -Ionen austauschen:

$$n(\text{Ca}^{2+} \text{ in } 150.000 \text{ l}) = 411 \text{ mol}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 411 \text{ mol} / 150.000 \text{ l}$$

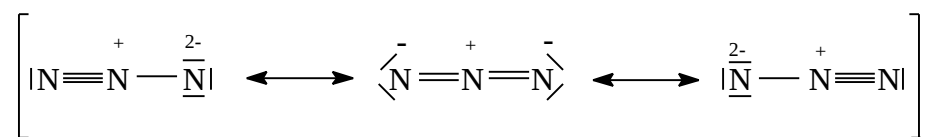
$$c(\text{Ca}^{2+}) = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

b) $m(\text{CaO in } 1 \text{ l}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot 1 \text{ l} \cdot M(\text{CaO}) = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot (40,08 + 16,00) \text{ g/mol}$

$$m(\text{CaO in } 1 \text{ l}) = 0,154 \text{ g} = 15,4 \cdot 10 \text{ mg}$$

$$\text{Wasserhärte} = 15^\circ \text{dH}$$

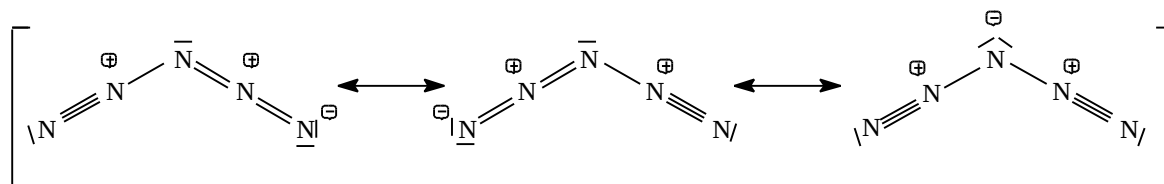
c)



Alle Grenzstrukturen sind linear, also auch das N_3^- - Ion, der Bindungswinkel N-N-N beträgt also 180° . (Die Bindungsabstände sind auf Grund der vorhandenen Symmetrien gleich ($1,18 \text{ \AA}$).)

d) $10 \text{ Na} + 2 \text{ KNO}_3 \longrightarrow 5 \text{ Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$.

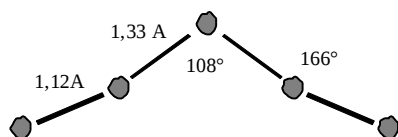
e)



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

Auf Grund dieser Lewisformeln müssten alle N in einer Ebene liegen.

Die Bindungslänge zwischen dem 1. und dem 2. N müsste gleich der zwischen dem 4. und 5. sein. Größer als diese müsste die zwischen dem 2. und 3. N sein, die aber gleich zu der zwischen dem 3. und 4. ist. Veröffentlicht wurde die folgende Struktur:



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

Lösung Aufgabe 3-3

- a) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$
 $NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$
 $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2 H_2O$
- b) $NO_3^- + 4 Zn + 3 OH^- + 6 H_2O \longrightarrow 4 [Zn(OH)_3]^- + NH_3$ bzw.
 $NO_3^- + 4 Zn + 7 OH^- + 6 H_2O \longrightarrow 4 [Zn(OH)_4]^{2-} + NH_3$
- c) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$
- d) Im ersten Versuch wird die Gesamtmenge an NH_4^+ bestimmt, im zweiten Versuch kommt dazu noch die durch die Umwandlung von Nitrat entstehende NH_4^+ -Menge.
 Im dritten Versuch wird die Sulfatmenge ermittelt.

Auswertung des 3.Versuchs:

0,5833 g $BaSO_4$ ($M = 233,39$ g/mol) entsprechen $0,5833/233,39$ mol = $2,50 \cdot 10^{-3}$ mol SO_4^{2-} .
 Die Portion enthält damit $2,50 \cdot 10^{-3}$ mol $(NH_4)_2SO_4$ ($M = 132,15$ g/mol).
 Das sind 0,330 g $(NH_4)_2SO_4$.

Auswertung des 2.Versuchs:

Die Differenz beim Verbrauch (10,10 ml) von Natronlauge ist auf die durch die Umwandlung von NO_3^- entstandene NH_3 -Menge zurückzuführen.

10,10 ml NaOH entsprechen $10,10 \cdot 10^{-3} \ell \cdot 0,0987$ mol/ ℓ = $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol.

Es lagen $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol NH_4NO_3 ($M = 80,04$ g/mol) vor, das sind 0,080 g NH_4NO_3 .

Auswertung des 1. Versuchs:

$$\begin{aligned}\text{Gesamtstoffmenge NH}_4^+ &= 2 \cdot \text{Stoffmenge Schwefelsäure} - \text{Stoffmenge verbrauchte NaOH} \\ &= 2 \cdot 0,100 \text{ l} \cdot 0,1000 \text{ mol/l} - 58,75 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot 0,0987 \text{ mol/l} \\ &= 14,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Die Stoffmenge NH_4Cl ist dann $= (14,2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 2,50 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 NH_4Cl ($M = 53,49 \text{ g/mol}$), das sind $0,439 \text{ g NH}_4\text{Cl}$.

Die Portionen hatten eine Gesamtmasse von $0,439 \text{ g} + 0,330 \text{ g} + 0,080 \text{ g} = 0,849 \text{ g}$.

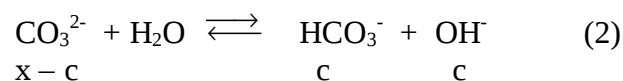
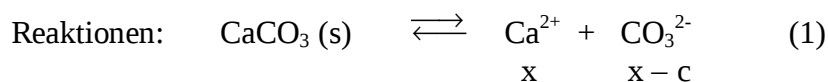
$0,439 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ entsprechen **51,7 %** (w/w)

$0,330 \text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4$ entsprechen **38,9 %** (w/w)

$0,080 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$ entsprechen **9,4 %** (w/w).

Lösung Aufgabe 3-4

a) CaCO_3 löst sich in Wasser, die entstandenen CO_3^{2-} -Ionen reagieren weiter mit Wasser zu HCO_3^- -Ionen und OH^- -Ionen, was zum pH-Wert von 9,95 führt. Eine weitere Reaktion zu H_2CO_3 spielt bei diesem pH-Wert keine Rolle.



$$\text{mit } c = c(\text{OH}^-) = 10^{-4,05} \text{ mol/l}.$$

Die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (2) ist $K_b(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-14}/K_{a2}$.

$$\text{Nach dem MWG ist dann } K_b = \frac{c^2}{x-c}$$

$$(x-c) = c^2 / (10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-11})$$

$$(x-c) = 3,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$x = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Damit beträgt die **Löslichkeit von $\text{CaCO}_3 = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$**

Das Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 ist $K_{Lp} = x \cdot (x-c) \quad K_{Lp} = 4,7 \cdot 10^{-9} (\text{mol/l})^2$.

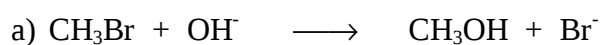
- b) Mit Hilfe von K_{a2} lässt sich die Konzentration von CO_3^{2-} berechnen und dann mit dem gegebenen Löslichkeitsprodukt die maximale Calciumionenkonzentration:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-) / c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Ca}^{2+})_{\max} = K_{\text{Lp}} / c(\text{CO}_3^{2-}) \quad c(\text{Ca}^{2+})_{\max} = 5,2 \cdot 10^{-9} (\text{mol/l})^2 / 2,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Ca}^{2+})_{\max} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Lösung Aufgabe 3-5



b) $v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{Br})^x \cdot c(\text{OH})^y$

Vergleicht man Experiment 1 mit Experiment 2, so ist

$$c_1(\text{OH}) : c_2(\text{OH}) = 1,0 : 1,7 \quad \text{und} \quad v_1 : v_2 = 2,80 : 4,76 = 1 : 1,7$$

Daraus folgt, dass $y = 1$, die **Reaktionsordnung bezüglich OH^- gleich 1** ist.

Vergleicht man Experiment 1 mit Experiment 3, so verdoppelt sich $c(\text{OH})$. Würde nur diese Konzentrationsänderung durchgeführt (d.h. $c_1(\text{CH}_3\text{Br})$ bliebe erhalten), müsste $v_3^* = 5,60 \cdot 10^{-6}$ sein. Vergleicht man mit der tatsächlichen Änderung, so ergibt sich

$$v_3^* : v_3 = 5,60 : 1,85 = 3 : 1 \quad \text{und} \quad c_1(\text{CH}_3\text{Br}) : c_3(\text{CH}_3\text{Br}) = 1,0 : 0,033 = 3 : 1.$$

Daraus folgt, dass $x = 1$, die **Reaktionsordnung bezüglich CH_3Br gleich 1** ist.

Gesamt: Reaktion 2. Ordnung

c) $v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}) \cdot c(\text{OH})$, $k = v / [c(\text{CH}_3\text{Br}) \cdot c(\text{OH})]$

Setzt man die gegebenen Daten ein, ergibt sich **$k = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$** .

- d) In Experiment 1 ist $c_0(\text{CH}_3\text{Br}) = c_0(\text{OH})$, damit kann die folgende Gleichung für eine Reaktion 2. Ordnung angewendet werden:

$$\frac{1}{c} = k \cdot t + \frac{1}{c_0}.$$

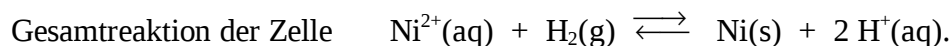
$$t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right), \quad \text{mit } k = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s}), \quad c = 0,05 \text{ mol/l} \quad \text{und} \quad c_0 = 0,1 \text{ mol/l} \quad \text{ergibt sich } t$$

$$= 35714 \text{ s} = \mathbf{9,9 \text{ Stunden}}$$

- e) $\text{S}_{\text{N}}2$ – Reaktion

Lösung Aufgabe 3-6

Das Standardpotential E° eines Redoxsystems ist die elektromotorische Kraft ΔE einer Zelle, in der die Wasserstoffhalbzelle ($E^\circ = 0 \text{ V}$) nach außen hin als – Pol (Anode in der Elektrolytlösung, da positive Ladungen in die Elektrolytlösung abgegeben werden) betrachtet wird, Wasserstoff als Reduktionsmittel gesehen wird.



$$\Delta H^\circ = [0 - (-63950)] \text{ J/mol} = 63950 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^\circ = [31,21 - (-159,26 + 130,68)] \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 59,79 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

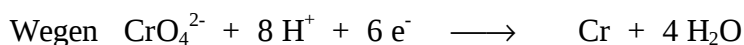
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta G^\circ = [63950 - 298 \cdot 59,79] \text{ J/mol} \quad \Delta G^\circ = 46133 \text{ J/mol}$$

Bei der Betrachtung der Wasserstoffzelle als Anode ist $\Delta E = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2)$.

Mit $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ und $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ folgt $\Delta G = -z \cdot F \cdot E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -46133 / (2 \cdot 96487) \text{ V} \quad E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,24 \text{ V}$$

b1) Ladung $Q = I \cdot t$ $Q = 1500 \text{ A} \cdot 10 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}$ $Q = 54 \cdot 10^6 \text{ C}$



und $Q = n \cdot z \cdot F$ ist bei 100%iger Stromausbeute $n(\text{Chrom}) = \frac{Q}{6 \cdot F}$ $n(\text{Chrom})$

$$= \frac{54 \cdot 10^6}{6 \cdot 96487} \text{ mol} \quad n(\text{Chrom}) = 93,28 \text{ mol}$$

Tatsächlich wurden 670g Chrom, das sind $670/52,00 \text{ mol} = 12,88 \text{ mol}$.

Damit beträgt die gesuchte **Stromausbeute** $100\% \cdot 12,88/93,28 = \mathbf{13,81\%}$.

b2) An der Kathode läuft außerdem die Reaktion $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ab.

An dieser Reaktion sind die nicht für die Chromabscheidung verantwortlichen Elektronen beteiligt.

$$n(\text{H}_2) = \frac{54 \cdot 10^6}{2 \cdot 96487} \cdot \frac{100 - 13,81}{100} \text{ mol} \quad n(\text{H}_2) = 241,19 \text{ mol},$$

mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ sind das $V(\text{H}_2) = \mathbf{5,90 \text{ m}^3 \text{ Wasserstoff}}$



Hier wird die gesamte Ladung verwendet: $n(\text{O}_2) = \frac{54 \cdot 10^6}{4 \cdot 96487} \text{ mol}$ $n(\text{O}_2) = 139,92 \text{ mol},$

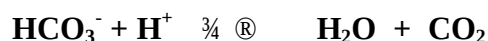
mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ sind das $V(\text{O}_2) = \mathbf{3,42 \text{ m}^3 \text{ Sauerstoff}}$.

Lösung Aufgabe 3-7

a) Beim Umschlag von Phenolphthalein sind, bezogen auf die beiden gegebenen Lösungen die



und $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \quad \frac{3}{4} \text{ ®} \quad \text{HCO}_3^-$ praktisch vollständig abgelaufen. Beim Umschlag von Methylorange findet zusätzlich noch die Reaktion



statt, die beim Umschlag von Phenolphthalein noch nicht in nennenswerter Weise abläuft.

b) Bei Gemisch A aus Na_2CO_3 und NaHCO_3 würden mit Phenolphthalein als Indikator nur CO_3^{2-} -Ionen zu HCO_3^- -Ionen reagieren. Diese würden aber dann noch einmal soviel Salzsäurelösung bis zum Umschlag von Methylorange benötigen.

Da hier $V(\text{bei Methylorange}) = 43,8 \text{ ml} < 2 \cdot V(\text{bei Phenolphthalein}) = 2 \cdot 36,15 \text{ ml}$ ist, muss

Gemisch B analysiert worden sein.

c) Stoffmenge $\text{Na}_2\text{CO}_3 = (43,80 \text{ ml} - 36,15 \text{ ml}) \cdot 0,2000 \text{ mol/l} = 1,530 \text{ mmol}$

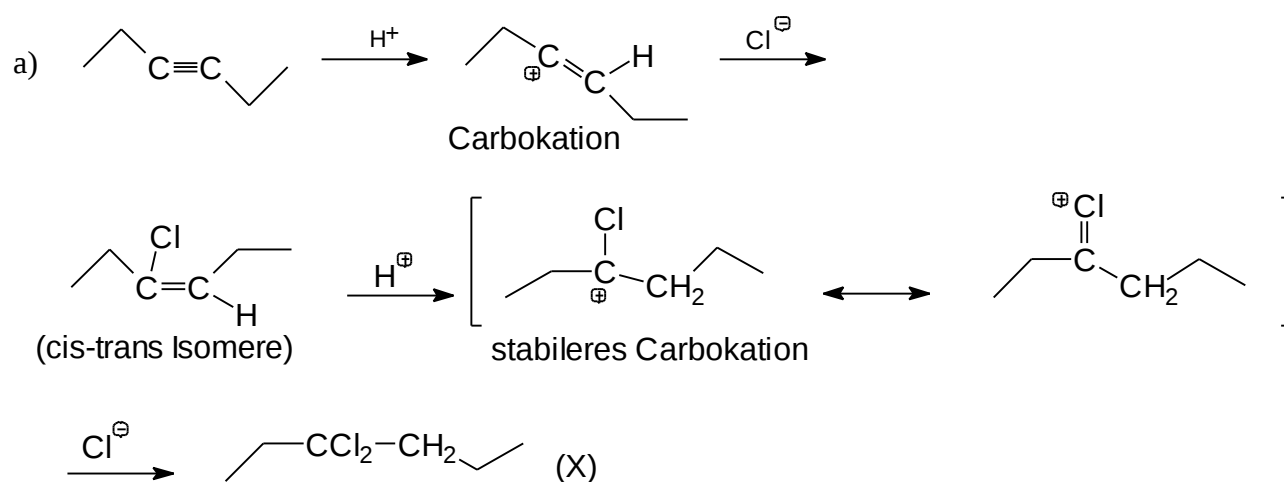
Stoffmenge $\text{NaOH} = [36,15 \text{ ml} - (43,80 \text{ ml} - 36,15 \text{ ml})] \cdot 0,2000 \text{ mol/l} = 5,700 \text{ mmol}$

Masse $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5 \cdot 1,530 \text{ mmol} \cdot 105,99 \text{ mg/mmol} = 810,8 \text{ mg}$

Masse $\text{NaOH} = 5 \cdot 5,700 \text{ mmol} \cdot 40,00 \text{ mg/mmol} = 1140 \text{ mg}$

Gemisch B : **41,6 % (w/w) Na_2CO_3** , **58,4% (w/w) NaOH .**

Lösung 3-8

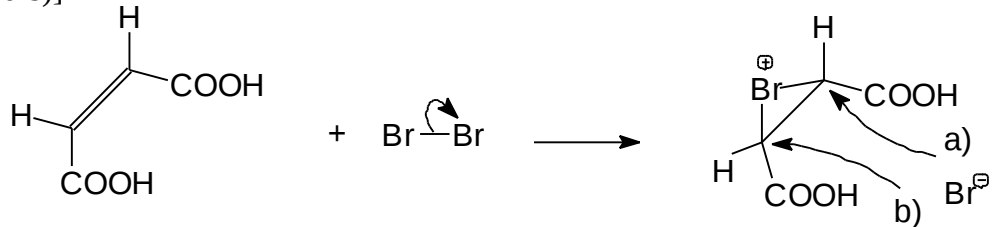


b) A: 3-Hexin

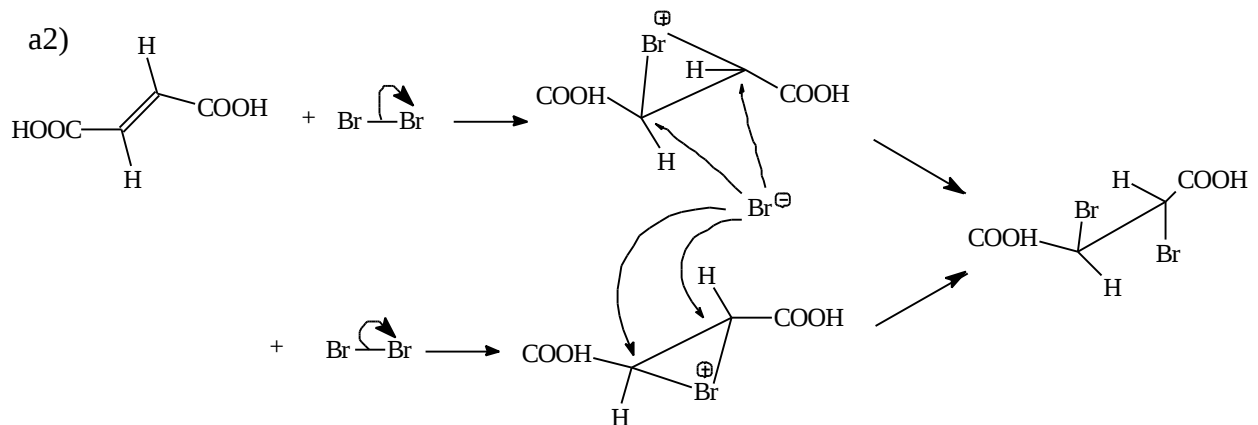
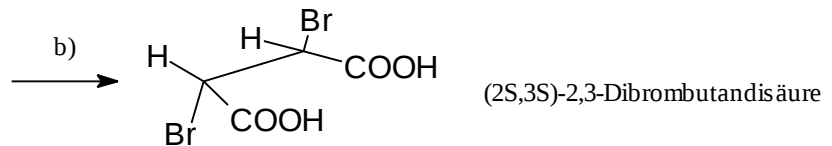
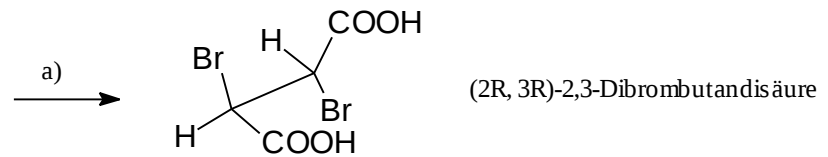
X: 3,3-Dichlorhexan

Lösung 3-9

a1) [(a) und b)]

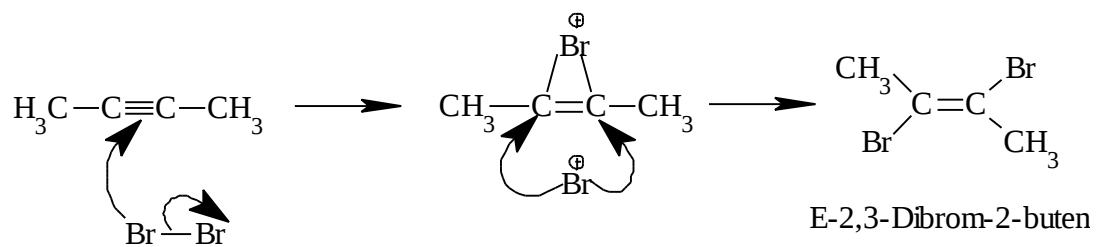


Es entsteht ein Racemat aus:

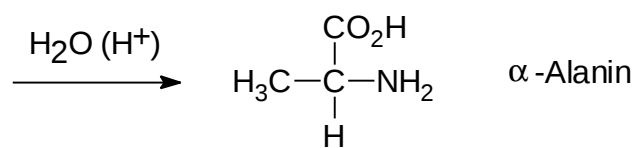
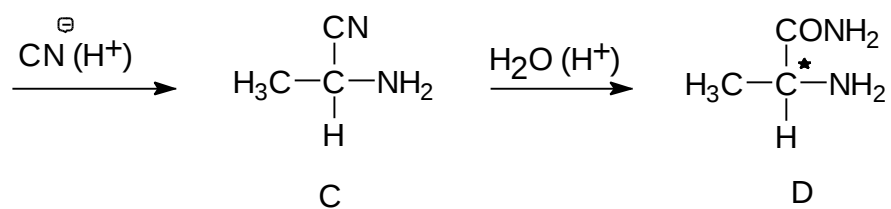
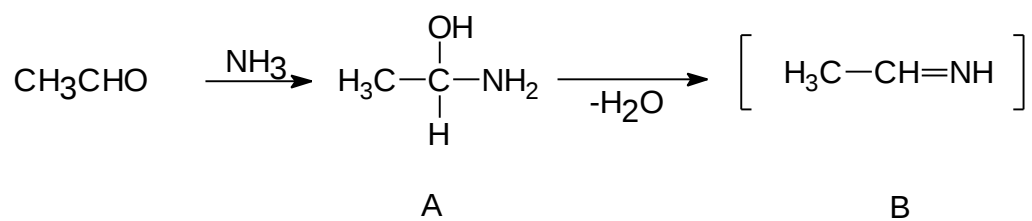


Alle vier Angriffe des Br^- -Ions führen zum gleichen Produkt 2R,3S-2,3-Dibrombutandisäure

a3)



Lösung 3-10



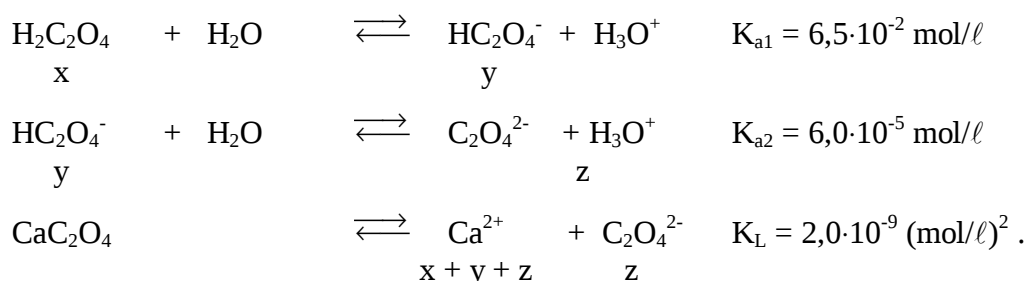
Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

a)

Analytische Methode	Stoff	Methode (A, B-1 oder B-2)
Gravimetrie	Ag^+, Cl^-	A
Redoxtitration	Oxalat/Permang.	B-2
EDTA-Titration	Mg^{2+}	B-2
pH-Messung	H^+	B-1
Polarographie (hier wird ein für bestimmte Ionen charakterischer Redoxstrom gemessen als Funktion einer angelegten Spannung)	Cu^{2+}	B-2
Gaschromatographie	Ethanol	B-2

b) Es herrschen drei Gleichgewichte, mit dem gegebenen pH-Wert = 4 führt das zu drei Gleichungen. Die unbekannten Konzentrationen der Oxalsäurespezies werden mit x, y und z bezeichnet:



Daraus ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$6,5 \cdot 10^{-2} (\text{mol/l}) = (y \cdot 10^{-4} (\text{mol/l}))/x \quad y = 650 \cdot x \quad (1)$$

$$6,0 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) = (z \cdot 10^{-4} (\text{mol/l}))/y \quad z = 0,6 \cdot y \quad (2), \text{ mit (1) } x = (1/390) \cdot z \quad (3)$$

$$2,0 \cdot 10^{-9} (\text{mol/l})^2 = (x + y + z) \cdot z \quad (2) \text{ und (3) eingesetzt ergibt}$$

$$2,0 \cdot 10^{-9} (\text{mol/l})^2 = (1/390 + 1/0,6 + 1) \cdot z^2 \quad z = 2,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{mit (1)} \quad y = 4,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

mit (2) $x = 7,02 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

Die Löslichkeit von Calciumoxalat beträgt $x + y + z = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

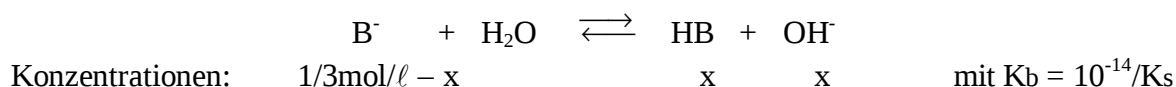
das entspricht $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$

(An K_{a1} bzw. Gleichung (2) kann man erkennen, dass die Konzentration x bei $\text{pH} = 4$ so klein ist, dass sie in der Rechnung vernachlässigt werden kann. Als Löslichkeit errechnet sich dann $7,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Es darf in dem Gleichungssystem keine Gleichung benutzt werden, die den Ladungsausgleich als Grundlage hat. Der pH -Wert 4 wird beim Lösen des Oxalats, bei dem H^+ -Ionen verbraucht werden, durch einen Puffer aufrechterhalten, bei dem unbekannte Ladungsverhältnisse vorliegen.)

Lösung Aufgabe 3-12

- a) Die Zugabe der äquivalenten Menge Natronlauge (40 cm^3) führt zu einer Salzlösung NaB mit der Konzentration $1/3 \text{ mol/l}$. Dieses Salz einer mittelstarken Säure liegt in Form von Ionen vor, wobei die Anionen B^- als Base wirken:



$$K_b = \frac{x^2}{\frac{1}{3} \text{ mol/l} - x}, \quad K_b = 10^{-14}/10^{-4,05} \text{ mol/l} \quad K_b = 10^{-9,95} \text{ mol/l}.$$

Eingesetzt ergibt sich $x^2 + x \cdot 10^{-9,95} \text{ mol/l} - 1/3 \cdot 10^{-9,95} (\text{mol/l})^2 = 0$

$$x = c(\text{OH}^-) = 6,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \quad \text{pOH} = 5,21 \quad \text{pH} = 8,79$$

- b) Titration mit Phenolphthalein. Hier kann man annehmen, dass die Säure vollständig deprotoniert ist, der Umschlags-pH-Wert ist noch größer als der Äquivalenz-pH. Die in der Lösung als OH^- wirksam werdende, den pH-Wert bestimmende Stoffmenge $n(\text{OH}^-)$ entsteht aus der mit der Natronlauge zugegebenen Stoffmenge $\text{OH}^- (=V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}))$ vermindert um die Stoffmenge OH^- , die durch die Säure verbraucht wird ($n_0(\text{HB})$):

$$n(\text{OH}^- \text{ beim Umschlag}) = V(\text{NaOH}) \cdot c_0(\text{NaOH}) - n_0(\text{HB}).$$

Es ist $c(\text{OH}^- \text{ beim Umschlag}) = \frac{n(\text{OH}^- \text{ beim Umschlag})}{V_0(\text{HB}) + V(\text{NaOH})}$

mit $c(\text{OH}^- \text{ beim Umschlag}) = (10^{-14} \text{ mol/l})/10^{-9,6} = 10^{-4,4} \text{ mol/l}$

$$10^{-4,4} = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot 0,5 \text{ mol/l} - 0,020 \text{ mol}}{0,020 \text{ l} + V(\text{NaOH})} \quad V(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ cm}^3.$$

Titration mit Methylorange. Es ist sinnvoll von der vom Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Formel $\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = \text{pK}_s + \lg \frac{n(\text{B}^-)}{n(\text{HB})}$ auszugehen, wobei pH der Indikatorumschlagswert sein soll.

Bei der Zugabe von NaOH kann man hier davon ausgehen, dass sich alles OH^- mit HB umsetzt:

$$n(\text{B}^-) = V(\text{NaOH}) \cdot c_0(\text{NaOH}) \quad \text{und} \quad n(\text{HB}) = n_0(\text{HB}) - n(\text{B}^-).$$

Damit ist $n(\text{HB}) = V_0(\text{HB}) \cdot c_0(\text{HB}) - V(\text{NaOH}) \cdot c_0(\text{NaOH})$.

Eingesetzt $3,7 = 4,05 + \lg \frac{V(\text{NaOH}) \cdot 0,5 \text{ mol} / \ell}{0,020 \text{ mol} - 0,5 \text{ mol} / \ell \cdot V(\text{NaOH})}$

$$10^{-0,35} = \frac{0,5 \text{ mol} / \ell \cdot V(\text{NaOH})}{0,020 \text{ mol} - 0,5 \text{ mol} / \ell \cdot V(\text{NaOH})} \quad \mathbf{V(\text{NaOH}) = 12,4 \text{ cm}^3}.$$

Beurteilung:

Die Wahl des Indikators ist entscheidend für ein korrektes Titrationsergebnis. Dabei sind nur geringe Abweichungen des Indikatorumschlags-pH vom pH am Äquivalenzpunkt ohne Bedeutung.

Lösung Aufgabe 3-13

a) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$.

$$\Delta G^\circ = [2 \cdot (-36230) - 30910 - 298 \cdot (2 \cdot 198,32 - 130,58 - 245,35)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta G^\circ = -109,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\ln K_1 = -\Delta G / (R \cdot T) \quad \ln K_1 = 44,21 \quad K_1 = 1,59 \cdot 10^{19}.$$

Da $\Delta n = 0$ bei dieser Reaktion ist, ist $\mathbf{Kp_1 = 1,59 \cdot 10^{19}}$.

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

$$\ln \frac{Kp_2(1000\text{K})}{1,59 \cdot 10^{19}} = -\frac{2 \cdot (-36230) - 30910}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln Kp_2 = 14,92 \quad \mathbf{Kp_2 = 3,03 \cdot 10^6}$$

(mit den Ausgangswerten gerechnet, erst am Schluss gerundet)

Man kann auch wie unter a) mit $T = 1000 \text{ K}$ rechnen.

- c) Die Angabe des Druckes hat keinen Einfluss auf die Berechnung, da K_p druckunabhängig ist.

	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$+$	$\text{Br}_{2(\text{g})}$	$\longrightarrow$	$2 \text{ HBr}_{(\text{g})}$
Stoffmengen (in mol) zu Beginn	1,000		1,000		0,000
Stoffmengen (in mol) im Gleichgewicht	$1,000-x$		$1,000-x$		$2,000 \cdot x$

$$K_p = \frac{(2,000 \cdot x)^2}{(1,000 - x) \cdot (1,000 - x)} \quad \text{führt mit } K_{p2} = 7,360 \cdot 10^4 \quad \text{zu} \quad \sqrt{K_{p2}} = \frac{2,000 \cdot x}{1,000 - x}$$

$$2,000 \cdot x = \sqrt{3,03 \cdot 10^6} - \sqrt{3,03 \cdot 10^6} \cdot x$$

$$x = 0,999$$

d.h. **0,1% haben sich nicht umgesetzt.**

(* es können hier die Stoffmengen n an Stelle von Konzentrationen n/V eingesetzt werden, da das Volumen im Zähler und im Nenner als V^2 auftritt und weggekürzt werden kann.)

- d) Bei der Siedetemperatur ist die Umwandlung $\text{Br}_{2(\text{l})} \longrightarrow \text{Br}_{2(\text{g})}$ reversibel, $\Delta G = 0$.

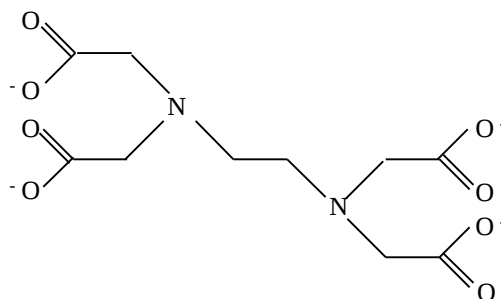
$$0 = [(30910 - 0) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - T \cdot (245,35 - 152,23) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}], \quad T = 331,9 \text{ K } (58,9^\circ\text{C})$$

Lösung Aufgabe 3-14

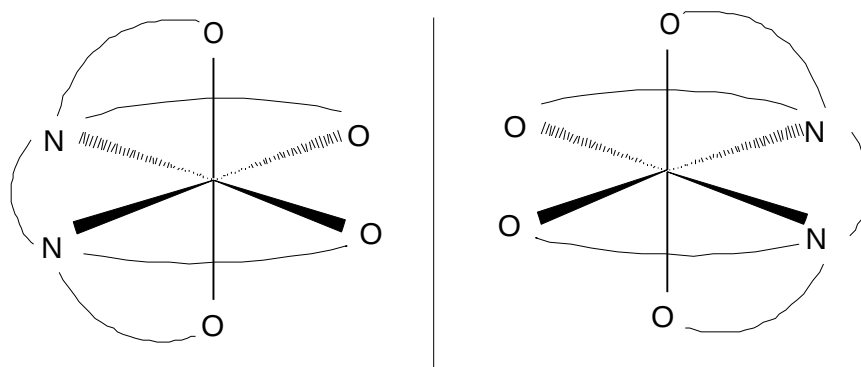
- a) 1:1 (Auch ablesbar aus den Einheiten der Komplexbildungskonstanten)

b)

6 Koordinationsstellen
(2·N und 4·O⁻)



c)



Da Bild und Spiegelbild nicht übereinstimmen, ist der Komplex chiral, es existieren Spiegelbildisomere.

- d) Das komplexbildende Ion der EDTA (H_4Y) ist Y^{4-} . Y^{4-} steht im Gleichgewicht mit den protonierten Formen HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{3-} , H_4Y .

Die Konzentration $c(Y^{4-})$ wächst mit steigendem pH-Wert.

Aus der Komplexbildungskonstanten $K = \frac{c(MeY^{2-})}{c(Y^{4-}) \cdot c(Me^{2+})}$ folgt, dass auch das

Verhältnis $c(MeY^{2-})/c(Me^{2+})$ mit dem pH wächst.

Da $K(Zn^{2+}) \gg K(Mg^{2+})$ ist; wird - wegen der unterschiedlichen Konzentration von Y^{4-} - im schwach Sauren nur Zn^{2+} titriert, während bei pH=10 sowohl Zn^{2+} als auch Mg^{2+} titriert werden.

e) $n(ZnCl_2) = 5 \cdot c \cdot V_2 = 1,47 \text{ mmol}$

$m(ZnCl_2) = 200 \text{ mg}$

$n(MgCl_2) = 5 \cdot c \cdot (V_1 - V_2) = 0,945 \text{ mmol}$

$m(MgCl_2) = 90,0 \text{ mg.}$

Lösung Aufgabe 3-15

- a) Dichte = Masse der Atome in der Elementarzelle/Volumen der Elementarzelle.

Atome in der Elementarzelle: 8 Eckatome entsprechen $8 \cdot 1/8 = 1 \text{ Atom}$

6 Flächenatome entsprechen $6 \cdot 1/2 = 3 \text{ Atome}$

In der Elementarzelle ist die Masse von $n = 4$ Atomen vereinigt.

Die Masse eines Atoms = Molmasse $M / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ Atome/mol})$

Volumen der Elementarzelle = $(407,6 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = (407,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3$.

$$19,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \cdot M / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(407,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3} \quad \mathbf{M = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.}$$

Es handelt sich um **Gold**.

Den Durchmesser eines Atoms ist gleich der halben Flächendiagonalen:

$$d = \frac{1}{2} \cdot 407,6 \cdot \sqrt{2} \text{ pm} \quad \mathbf{d = 288,2 \text{ pm.}}$$

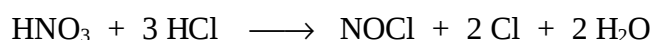
Geht man davon aus, dass sich die Atome berühren, ist der Atomradius = $d/2$

Raumerfüllung = $100\% \cdot \text{Volumen von 4 Atomen} / \text{Volumen der Elementarzelle}$

$$= \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 144,1^3}{407,6^3} \cdot 100\% \quad \text{Raumerfüllung} = 74,0 \%$$

Koordinationszahl = 12.

- b) Das Gemisch heißt **Königswasser**. Die starke oxidierende Wirkung wird auf die Entstehung von aktivem Chlor und Nitrosylchlorid zurückgeführt.



Auflösung des Goldes:



- c) $5 \text{KrF}_2 + 2 \text{Au} \longrightarrow 2 \text{AuF}_5 + 5 \text{Kr}.$

Lösung Aufgabe 3-16

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta G_R &= \Delta G_{f, 803K}^0(\text{Styrol}) + \Delta G_{f, 803K}^0(\text{H}_2) - \Delta G_{f, 803K}^0(\text{Ethylbenzol}) & \Delta G_R &= 20,39 \text{ kJ/mol} \\ \ln K &= -\Delta G/(R \cdot T) & \ln K &= -20390/(8,314 \cdot 803) & \ln K &= -3,05 & K &= 4,72 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

$$K_p = K \cdot p_0^{\Delta n} \text{ mit } p_0 = 1 \text{ atm und } \Delta n = 1 \quad \text{K}_p = 4,72 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

- b) K_p kann als Quotient der Partialdrücke angegeben werden. Die Partialdrücke sind abhängig von der umgesetzten Stoffmenge Ethylbenzol (λ mol) und der zugemischten Stoffmenge Wasser (Φ mol, da die Anfangsstoffmenge von Ethylbenzol immer 1 mol beträgt). Damit lässt sich λ errechnen, $(1-\lambda)$ mol ist dann die gesuchte Stoffmenge Ethylbenzol, die sich nicht umgesetzt hat.

$$\begin{aligned} \text{Im Gleichgewicht ist} \quad n(\text{Styrol}) &= \lambda \text{ mol} & n(\text{H}_2) &= \lambda \text{ mol} \\ n(\text{Ethylbenzol}) &= (1 - \lambda) \text{ mol} & n(\text{H}_2\text{O}) &= \Phi \text{ mol} \\ \Sigma \text{ der Stoffmengen} &= (1 + \lambda + \Phi) \text{ mol} \end{aligned}$$

$$p(\text{Ethylbenzol}) = \frac{1 - \lambda}{1 + \lambda + \Phi} \cdot p_0 \quad p(\text{H}_2) = p(\text{Styrol}) = \frac{\lambda}{1 + \lambda + \Phi} \cdot p_0$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Phi}{1 + \lambda + \Phi} \cdot p_0$$

$$K_p = \frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{Styrol})}{p(\text{Ethylbenzol})}$$

$$K_p = \frac{\lambda^2}{(1 + \lambda + \Phi) \cdot (1 - \lambda)} \cdot p_0$$

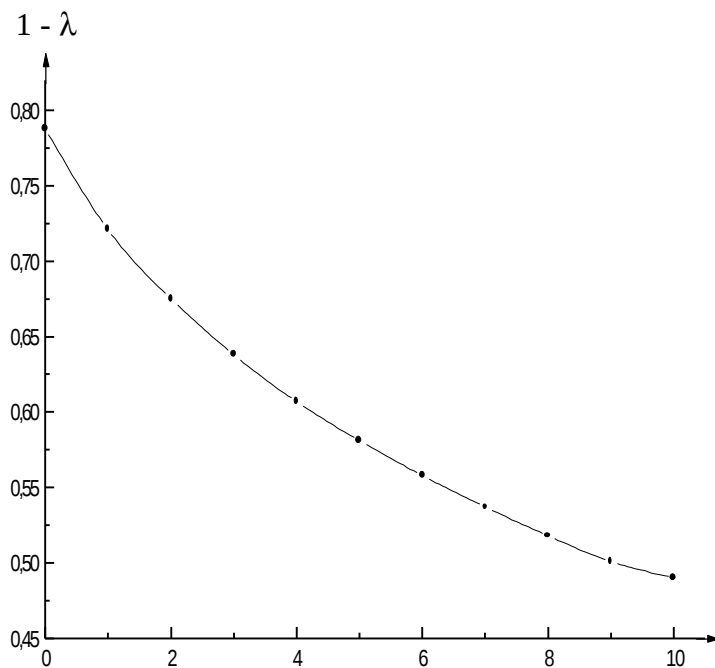
Wegen $K_p/p_0 = K (= 4,72 \cdot 10^{-2})$, siehe a)) ergibt sich

$$\lambda^2 + \lambda \cdot [K \cdot \Phi / (1 + K)] - K \cdot (1 + \Phi) / (1 + K) = 0$$

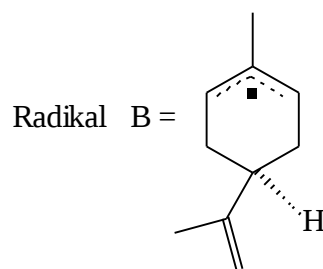
Mit $K = 4,72 \cdot 10^{-2}$ eingesetzt, ergeben sich die folgenden Lösungen

Φ	λ	$1 - \lambda$
0	0,21	0,79
1	0,28	0,72
2	0,33	0,67
3	0,36	0,64
4	0,39	0,61
5	0,42	0,58
6	0,44	0,56
7	0,46	0,54
8	0,48	0,52
9	0,50	0,50
10	0,51	0,49

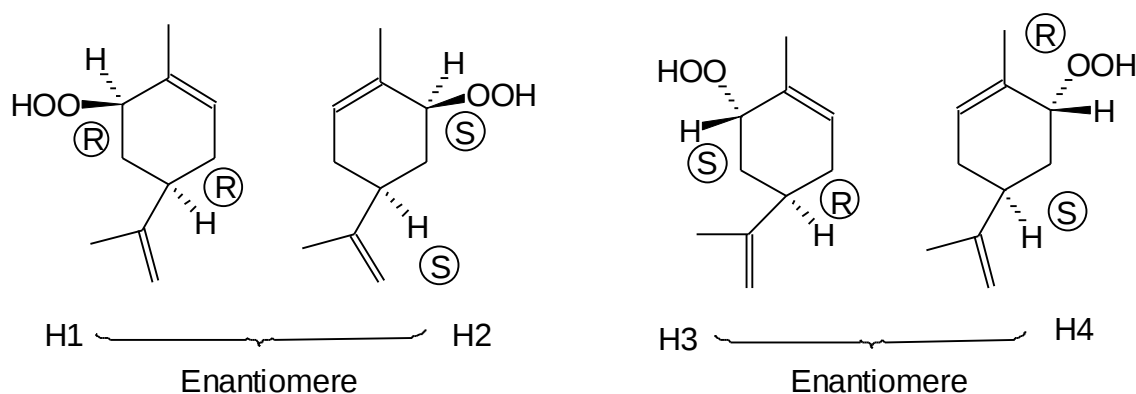
Φ



Lösung 3-17



a)

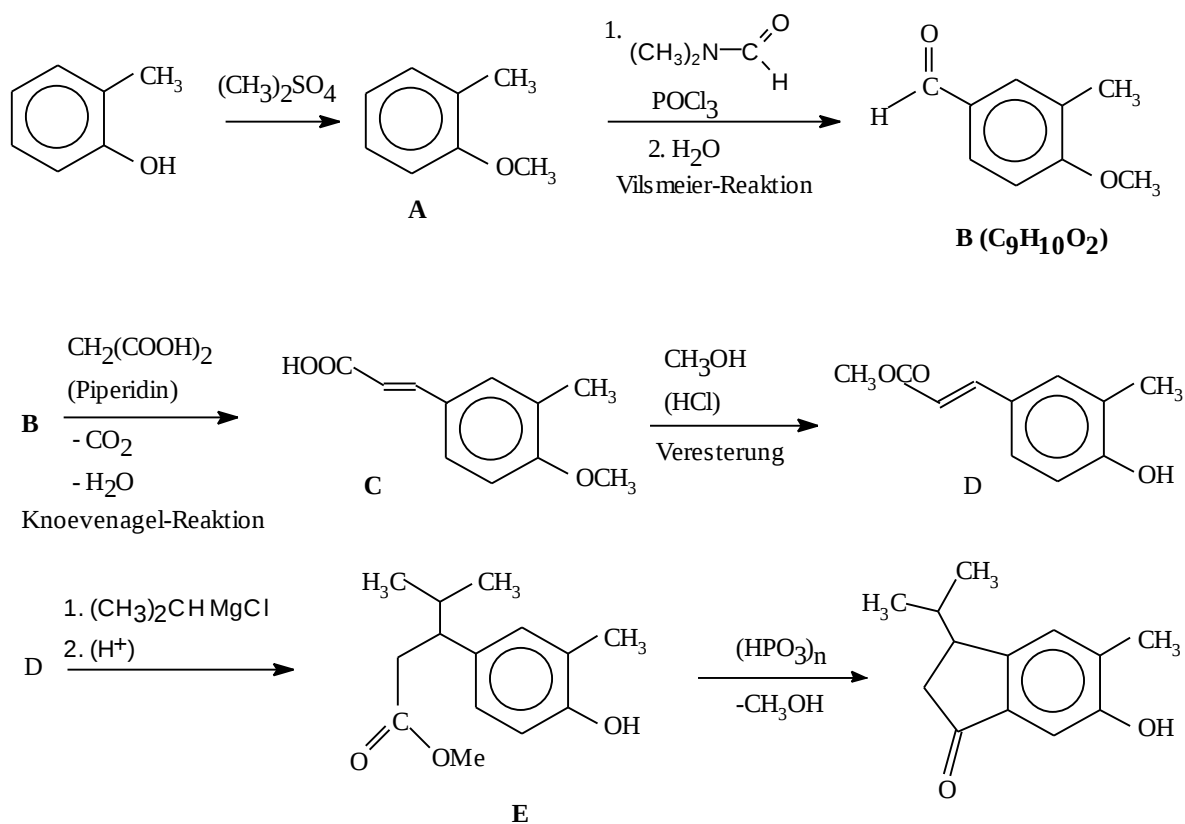


H1 und H3, H1 und H4, H2 und H3, H2 und H4 sind Diastereomere.

b) Diastereomere haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften wie Siedepunkte, Schmelzpunkte oder Löslichkeit etc. Über diese physikalischen Eigenschaften können sie getrennt werden.

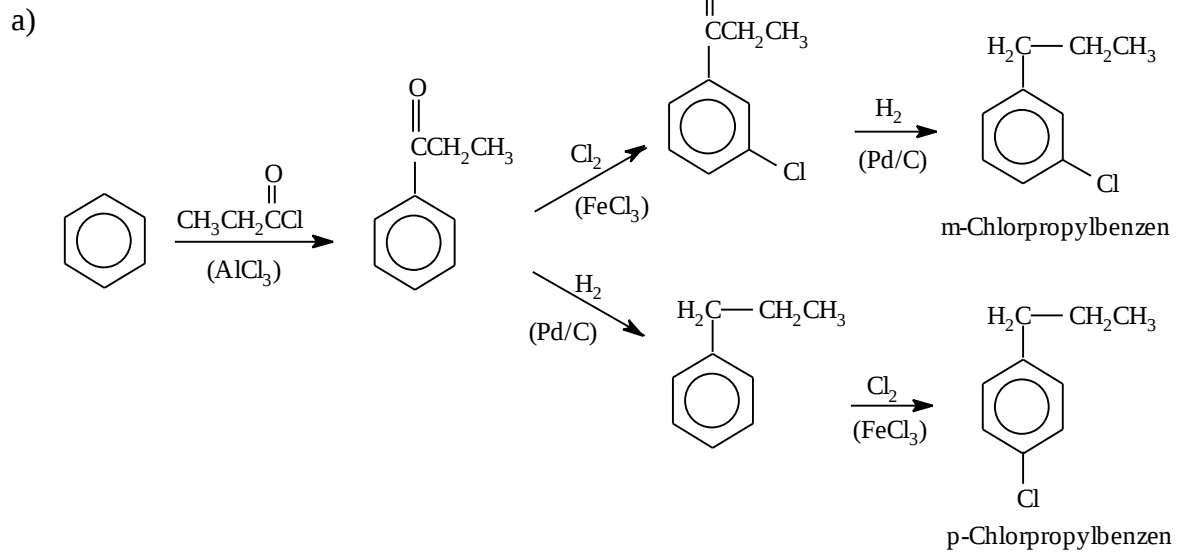
Lösung 3-18

a)



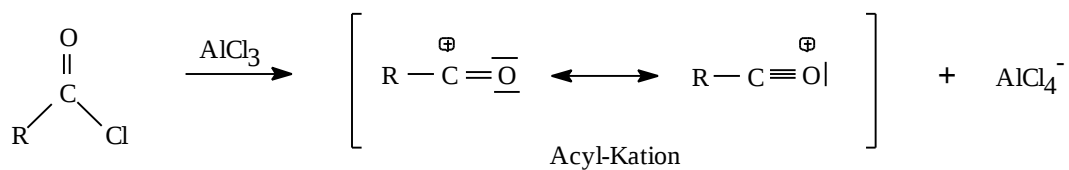
- b) b1) Bildung von A: Etherbildung
 b2) Bildung von E: Reaktion mit Grignard-Reagenz in einer Michael-Reaktion
 b3) Reaktion ähnlich wie Friedel-Crafts-Reaktionen

Lösung 3-19

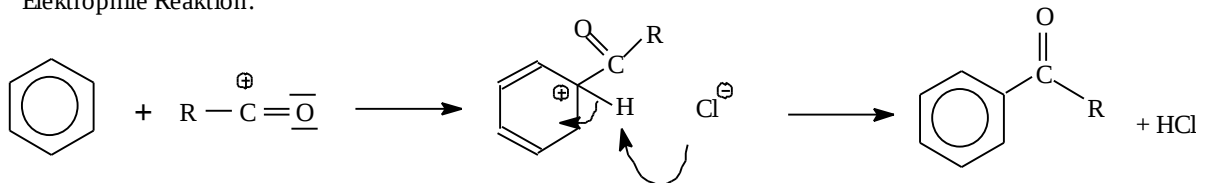


- b) Friedel-Crafts-Acylierung zu A ist eine elektrophile Substitution am Aromaten katalysiert durch AlCl_3 .

Es bildet sich ein Acyl-Kation:



Elektrophile Reaktion:



- c) Entscheidend für die beiden Reaktionsprodukte sind die Reaktionen

A zu B (Weg AB)

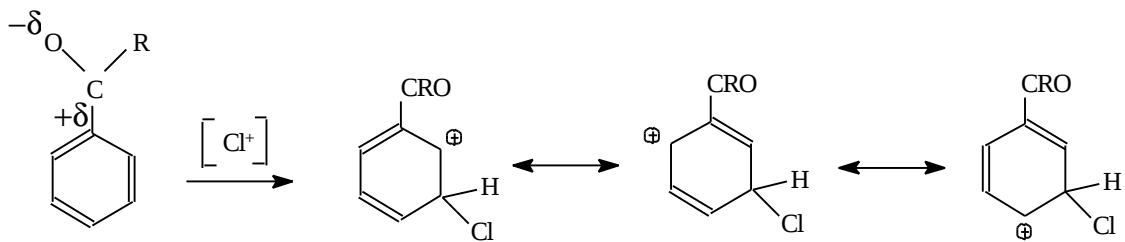
und

D zu E (Weg DE)

Beides sind elektrophile Substitutionen am Aromaten:

- (1) Weg AB: Substitution an einer Acylgruppe mit den Folgen
- (1) starker induktiver und mesomerer Effekt zieht Elektronen ab
 - (2) meta-Orientierung
 - (3) desaktivierte allgemeine Reaktivität

Reaktionsmechanismus:

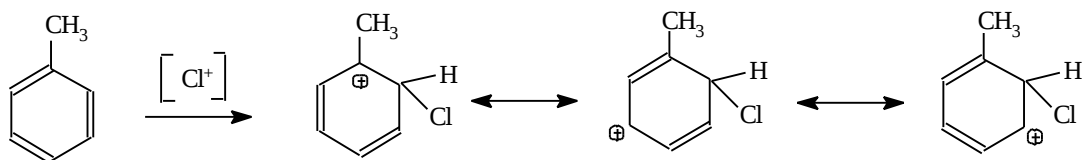


meta-Angriff

Übergangszustand mit der geringeren Aktivierungsenergie als die ortho- und para-Übergangszustände

- (2) Weg DE: Substitution an einer Alkylgruppe mit den Folgen
- (1) schwacher induktiver Effekt, stellt Elektronen zur Verfügung, kein mesomerer Effekt
 - (2) ortho- und para-Orientierung
 - (3) allgemeine aktivierte Reaktivität

Reaktionsmechanismus:



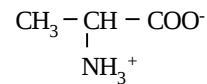
ortho-Angriff

Übergangszustand mit der geringeren Aktivierungsenergie als der meta-Übergangszustand

Lösung 3-20



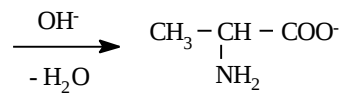
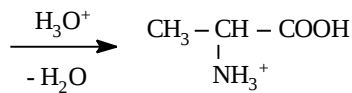
b) Das Dipolmoment entsteht durch die intramolekulare Säure-Base Reaktion zum Zwitterion:



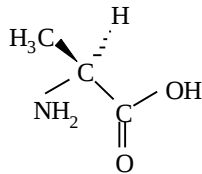
Wasserlöslich ist sie wegen der amphoteren Reaktion durch die Säure-bzw. die Aminogruppe:

1. Säureüberschuss

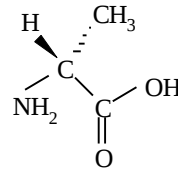
2. Basenüberschuss



c)

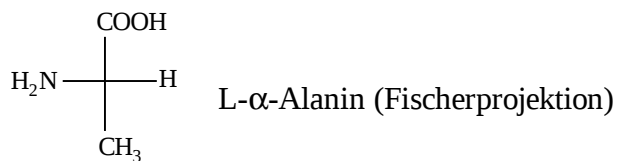


S- α -Alanin

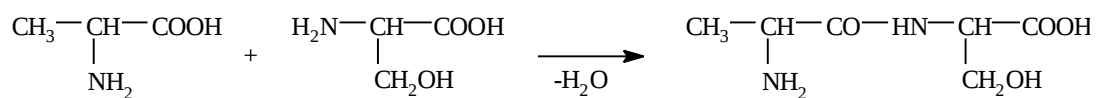


R- α -Alanin

d)

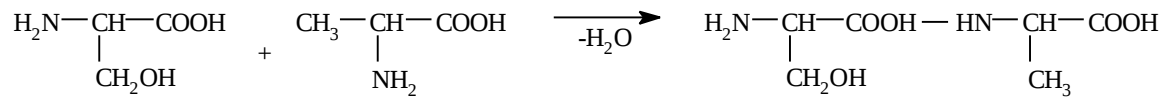


e) und f) 1. Weg, Säurerest Ala mit Aminogruppe Ser:



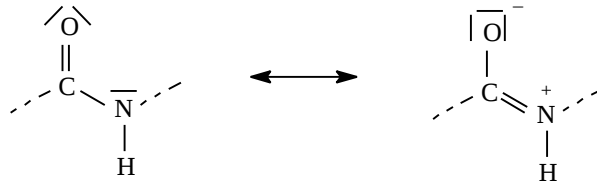
Alanylserin oder H-Ala-Ser-OH

2. Weg, Säurerest Ser mit Aminogruppe Ala:



Serylalanin oder H-Ser-Ala-OH

- g) Die Rotation wird durch den teilweisen Doppelbindungscharakter (siehe mesomere Grenzstrukturen) der C-N-Bindung behindert:



- h) Es entstehen insgesamt acht Produkte.

$$\text{a) } \text{HProp} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Prop}^- \quad K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Prop}^-)}{c(\text{HProp})} \quad (1)$$


$$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^- \quad K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \quad (2)$$



$$(1) \quad 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = \frac{(x+y) \cdot x}{0,12 \text{ mol/l} - x} \quad \text{Abschätzung: } 0,12 \text{ mol/l} - x \approx 0,12 \text{ mol/l}$$

$$(2) \quad 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = \frac{(x+y) \cdot y}{0,15 \text{ mol/l} - y} \quad \text{Abschätzung: } 0,15 \text{ mol/l} - y \approx 0,15 \text{ mol/l}$$

$$(1') \quad 0,12 \cdot 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^2 = (x + y) \cdot x$$

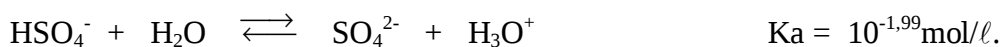
$$(2') \quad 0,15 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} (\text{mol}/\ell)^2 = (x + y) \cdot y \quad \rightarrow \quad x/y = 0,609$$

$$x = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad y = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

→ $c(\text{HProp}) = 0,119 \text{ mol/l}$ $c(\text{Prop}^-) = 7,8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$c(\text{HAc}) = 0,149 \text{ mol/l} \qquad c(\text{Ac}^-) = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,06 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 2,69$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a = 10^{-6,5} \text{ mol/l}$$


Aus den K_a -Werten erkennt man, dass NH_4^+ kaum zur H_3O^+ -Bildung im Regenwasser beiträgt, dieses Gleichgewicht kann also vernachlässigt werden.

$$\rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) (= 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}).$$

$$\text{Damit wird } K_a(\text{HSO}_4^-) = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} \quad (= 10^{-1,99} \text{ mol/l})$$

und es ergibt sich daraus $c(\text{HSO}_4^-) = 9,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

$$c(\text{NH}_4\text{HSO}_4) = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{HSO}_4^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{HSO}_4^-) = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Gesamtmasse (NH}_4\text{HSO}_4) &= M(\text{NH}_4\text{HSO}_4) \cdot n(\text{NH}_4\text{HSO}_4) \\
 &= M(\text{NH}_4\text{HSO}_4) \cdot V \cdot c(\text{NH}_4\text{HSO}_4) \\
 &= 115,11 \text{ g/mol} \cdot 1,00 \cdot 10^{10} \text{ l/a} \cdot 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = \mathbf{1264 \text{ t/a}}
 \end{aligned}$$

c) Das Verhältnis $c(\text{HCO}_3^-) : c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}))$ ist pH-abhängig:

$$\begin{aligned}
 K_a(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq})) &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{aq}))} \\
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &= 10^{-6,35} \cdot 14/25 \text{ mol/l} \\
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &= 2,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \quad \quad \quad \mathbf{pH = 6,6}
 \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe 4-2

a) Pb/Pb²⁺ hat eine negatives Standardpotential. Da hier sicher $c(\text{Pb}^{2+}) < 1 \text{ mol/l}$ ist, sinkt dieses Potential nach der Nernstschen Gleichung weiter ab, die Bleielektrode hat demnach ein kleineres Potential als die Referenzelektrode. Da die Elektronen vom niedrigeren Potential zum höheren fließen, werden an der Bleielektrode Bleiionen in Lösung gehen, es findet also eine Oxidation statt, demnach ist hier die Anode, die Referenzelektrode ist die Kathode.

$$\text{Es ist } \Delta E = E_{\text{Ref}} - E(\text{Pb/Pb}^{2+}) \quad \rightarrow \quad E(\text{Pb/Pb}^{2+}) = -0,241 \text{ V.}$$

$$\text{Andererseits ist } E(\text{Pb/Pb}^{2+}) = E^\circ(\text{Pb/Pb}^{2+}) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{1 \text{ mol/l}}$$

Mit $z = 2$ und den anderen gegebenen Werten ergibt sich

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 1,288 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} (= c(\text{SO}_4^{2-})),$$

$$\text{und damit} \quad \mathbf{Lp(\text{PbSO}_4) = (1,288 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l})^2 = 1,66 \cdot 10^{-8} (\text{mol/l})^2.}$$

b) pH = 3 $\rightarrow$ $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Damit ist $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{Lp(\text{PbSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})} \quad \quad \quad c(\text{Pb}^{2+}) = 3,318 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{nach Nernst ist} \quad E(\text{Pb/Pb}^{2+}) = -0,126 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln 3,318 \cdot 10^{-5}$$

$$E(\text{Pb/Pb}^{2+}) = -0,258 \text{ V}$$

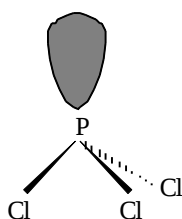
$$\Delta E = E_{\text{Ref}} - E(\text{Pb/Pb}^{2+}) \quad \quad \quad \mathbf{DE = 0,495 \text{ V.}}$$

c) $L_p(\text{PbSO}_4) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$
 $K_1 = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{I}^-)^2} \quad K_2 = \frac{c(\text{I}^-)^2}{c(\text{CrO}_4^{2-})} \quad K_3 = \frac{c(\text{S}^{2-})}{c(\text{CrO}_4^{2-})}$
 Gesucht ist $L_p(\text{PbS}) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$
 $= K_3 \cdot (1/K_2) \cdot (1/K_1) \cdot L_p(\text{PbSO}_4)$
 $L_p(\text{PbS}) = 4,2 \cdot 10^{-28} (\text{mol}/\ell)^2$

Lösung Aufgabe 4-3

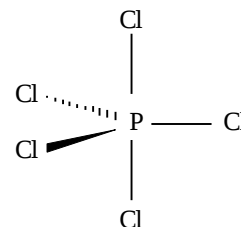
a)

Bindungswinkel Cl-P-Cl
 $< 109^\circ$ (genau 102°)
 wegen der größeren
 Raumbeanspruchung
 des freien Elektronen-
 paars.



(trigonale Pyramide)

Bindungswinkel
 Cl-P-Cl 90°
 bzw. 120°



(trigonale Bipyramide)

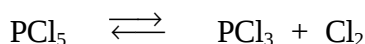
b) $\Delta H_{\text{Reaktion}} = 87,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{Reaktion}} = 170,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Reaktion}} = 10,17 \text{ kJ/mol}$

$\ln K = -10173/(8,314 \cdot 453) \quad \ln K = -2,701 \quad K = 0,0671$

Wegen $p_0 = 1 \text{ bar}$ ist

$K_p = 0,0671 \text{ bar} = 6,71 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

c) 10 g PCl_5 entsprechen $n_0 = 10/208,24 \text{ mol} = 0,0480 \text{ mol}$



Stoffmengen zu Beginn in mol $n_0 \quad 0 \quad 0$

Stoffmengen im Gleichgewicht $n_0 - x \quad x \quad x$

Nach dem Gasgesetz ist $p(\text{Cl}_2) = x \cdot R \cdot 453 \text{ K} / V$ (p in Pa und V in m^3) usw.

Bei den folgenden Berechnungen wird deshalb K_p in Pa und $V = 0,005 \text{ m}^3$ verwendet.

$$K_p = \frac{(x \cdot R \cdot 453 \text{ K} / 0,005 \text{ m}^3)^2}{(n_0 - x) \cdot R \cdot 453 \text{ K} / 0,005 \text{ m}^3} \quad x^2 + x \cdot 8,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 = 0$$

$x = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad p(\text{Cl}_2) = p(\text{PCl}_3) = 12580 \text{ Pa}$

$n_0 - x = 3,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad p(\text{PCl}_5) = 23590 \text{ Pa}$

Anteil von PCl_5 der sich zersetzt hat: $\alpha = x/n_0$, $a = 0,35$ entspricht 35%

Gesamtdruck: $p = 2 \cdot p(\text{Cl}_2) + p(\text{PCl}_5) \quad p = 48,8 \text{ kPa} = 0,488 \text{ bar}$

- d) Hier muss in die entsprechenden Gleichungen $0,01 \text{ m}^3$ an die Stelle von $0,005 \text{ m}^3$ gesetzt werden.
- $$x^2 + x \cdot 2,8,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 4,28 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 = 0$$

$$x = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{PCl}_3) = 8160 \text{ Pa}$$

$$n_0 - x = 2,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$p(\text{PCl}_5) = 9920 \text{ Pa}$$

Anteil von PCl_5 der sich zersetzt hat: $\alpha = x/n_0$, $a = \mathbf{0,45}$ entspricht **45%**

Gesamtdruck: $p = 2 \cdot p(\text{Cl}_2) + p(\text{PCl}_5)$ $\mathbf{p = 26,5 \text{ kPa} = 0,265 \text{ bar}}$

Da bei der Reaktion die Teilchenzahl zunimmt, reagiert das System auf Volumenvergrößerung mit einer Vermehrung der Teilchenzahl, also mit einer Erhöhung von α , einer „Verlagerung des Gleichgewichts in Richtung Teilchenvermehrung“. Das entspricht dem Prinzip von Le Chatelier.

Lösung Aufgabe 4-4

- a) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 48 \text{ H}_3\text{O}^+ + 48 \text{ VO}^{2+} \longrightarrow 12 \text{ CO}_2 + 83 \text{ H}_2\text{O} + 48 \text{ V}^{3+}$ bzw.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 48 \text{ H}^+_{(\text{aq})} + 48 \text{ VO}^{2+} \longrightarrow 12 \text{ CO}_2 + 35 \text{ H}_2\text{O} + 48 \text{ V}^{3+}$.

- b) 1 mol Rohrzucker liefert $12 \cdot 4$ mol Elektronen, 1 mol O_2 nimmt 4 mol Elektronen auf.

Zu 10 g Rohrzucker ($M = 342,3 \text{ g/mol}$) sind äquivalent $n(\text{O}_2)$ Sauerstoff mit

$$n(\text{O}_2) = 12 \cdot 10 \text{ g} / (342,3 \text{ g/mol}) \quad n(\text{O}_2) = 0,351 \text{ mol}.$$

$$V(\text{O}_2) = 0,351 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 288 \text{ K} / (1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) = 8,311 \text{ l O}_2.$$

Das sind **39,67 l Luft**.

- c) Es liegen unter diesen Bedingungen alle beteiligten Spezies in der Konzentration 1 mol/l vor, sodass die gegebenen Standardpotentiale herangezogen werden können. Die Temperatur spielt hier keine Rolle.

$$E^\circ(\text{Zelle}) = E^\circ_4 - E^\circ_2 \quad \mathbf{E^\circ(\text{Zelle}) = + 0,66 \text{ V}} \quad (\rightarrow \Delta G^\circ(\text{Zelle}) = - 63,7 \text{ kJ/mol})$$

Für die Zellreaktion $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{ VO}^{2+}$ ist

$$E(\text{Zelle}) = E^\circ(\text{Zelle}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})} \quad // \cdot (-F) \quad \text{mit } \Delta G = - 1 \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta G(\text{Zelle}) = \Delta G^\circ(\text{Zelle}) - R \cdot T \cdot \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})} \quad \text{mit } T = 288 \text{ K}$$

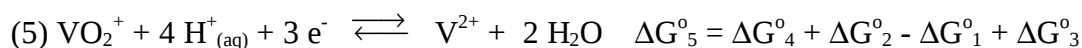
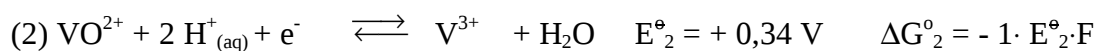
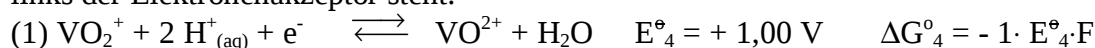
$$\mathbf{DG(\text{Zelle}) = - 63,7 \text{ kJ/mol} - 2,39 \text{ kJ/mol} \times \ln \frac{c(\text{VO}_2^+) \cdot c(\text{V}^{3+})}{c^2(\text{VO}^{2+})}}$$

d) Es seien $c(\text{VO}_2^+) = c(\text{V}^{3+}) = x$ und $c(\text{VO}^{2+}) = 2,00 \text{ mol/l} - x$. Dann gilt

$$\frac{(E(\text{Zelle}) - E^\circ(\text{Zelle})) \cdot F}{R \cdot T} = \ln \frac{x^2}{(2 \text{ mol/l} - x)^2}, \quad \ln \frac{x^2}{(2 \text{ mol/l} - x)^2} = -13,7$$

$$\frac{x^2}{(2 \text{ mol/l} - x)^2} = 1,12 \cdot 10^{-6} \quad x = c(\text{VO}_2^+) = c(\text{V}^{3+}) = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

e) Die Standardpotentiale sind so normiert, dass sie für eine Halbzellenreaktion gelten, bei der links der Elektronenakzeptor steht.

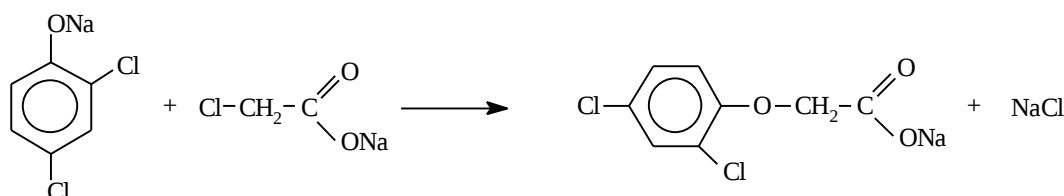


$$\Delta G^\circ_5 = -1 \cdot F \cdot (E^\circ_4 + E^\circ_2 - 2 \cdot E^\circ_1 + 3 \cdot E^\circ_3) \quad \Delta G^\circ_5 = -1 \cdot F \cdot 1,07 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ_5 = -3 \cdot F \cdot E^\circ_5 \quad E^\circ_5 = \Delta G^\circ_5 / (-3 \cdot F) \quad E^\circ_5 = 0,36 \text{ V}$$

Lösung Aufgabe 4-5

a)



b) Bei beiden Versuchen wird jeweils ein Edukt im Überschuss verwendet, so dass dessen Konzentration im Verlauf der Reaktion praktisch konstant bleibt.

Ansatz für eine Reaktion 1.Ordnung: $c(\text{NMCA}) = c_0(\text{NMCA}) \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

$$\text{bzw.} \quad k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0(\text{NMCA})}{c(\text{NMCA})}$$

Versuch I

t in min	0,5	1	1,5	2	3
k_1 in min^{-1}	0,1996	0,2046	0,2071	0,2093	0,2073

k_1 ist hinreichend konstant mit dem Mittelwert $k_1 = 0,2056 \text{ min}^{-1}$.

Versuch II

t in min	0,5	1	1,5	2	3
k ₂ in min ⁻¹	0,1668	0,1672	0,1656	0,1643	0,1659

k₂ ist hinreichend konstant mit dem Mittelwert k₂ = 0,1660 min⁻¹.

In beiden Fällen liegt eine Reaktion pseudo-erster Ordnung vor.

$$v = k \cdot c(\text{NMCA}) \cdot c(\text{NDP}) \quad \text{mit } k_1 = k \cdot c(\text{NDP}) \quad \rightarrow \quad k = 0,02056 \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\quad \quad \quad \text{und } k_2 = k \cdot c(\text{NMCA}) \quad \rightarrow \quad k = 0,02075 \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Es liegt insgesamt eine Reaktion zweiter Ordnung vor.

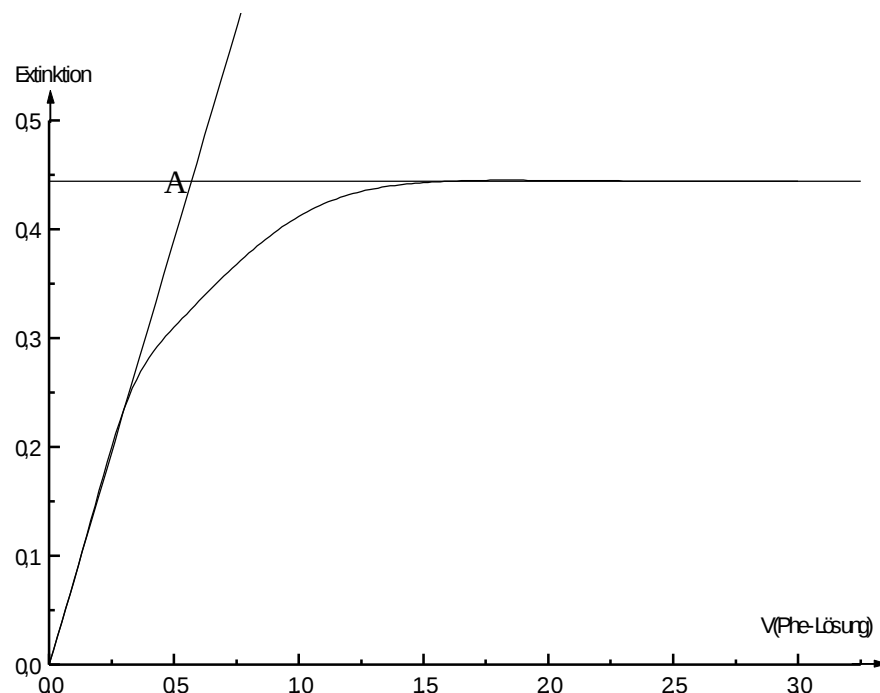
Mittelwert **k = 2,066 · 10⁻² (mol/l)⁻¹ · min⁻¹**.

Lösung Aufgabe 4-6

a) Hydroxylamin reduziert Fe³⁺ - zu Fe²⁺ -ionen. Nur Fe²⁺ -Ionen komplexieren mit Phenanthrolin:

$$2 \text{ NH}_3\text{OH}^+ + 2 \text{ Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ Fe}^{2+}$$

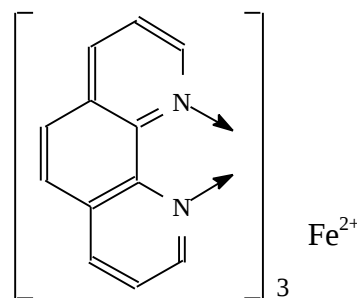
b) Um genaue Werte ablesen zu können, sollte in großem Maßstab gezeichnet werden, etwa 4 cm für 1 cm³ auf der V-Achse und 2 cm für einen Extinktionswert von 0,1 auf der Extinktionsachse. Man kann sich die nötigen Werte aber auch berechnen.



- c) Bei den Versuchen Nr.1 bis 3 steigt die Extinktion linear an, hier kann man annehmen, dass praktisch das gesamte zugegebene Phenanthrolin komplexiert wird. Bei den Versuchen Nr. 6 bis 8 sind alle Eisenionen komplexiert. Verlängert man die Gerade durch die Punkte der Versuche 1 bis 3 bis sie auf den Wert für die maximale Extinktion stößt, kann man unter Punkt A auf der V-Achse das Volumen Phenanthrolin-Lösung ablesen, das zur vollständigen Komplexierung benötigt wird – wenn sich nicht ein Gleichgewicht eingestellt hätte.

Für A kann man $V = 0,57 \text{ cm}^3$ ablesen.

$$\frac{n(\text{Phenanthrolin})}{n(\text{Fe}^{2+})} = \frac{0,57 \text{ cm}^3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / \ell}{2,0 \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell} = 3,1 \approx 3$$



Der Komplex hat die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}$

- d) Bei vollständiger Komplexierung ($E = 0,445$) beträgt die Konzentration des Komplexes $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) = c_0(\text{Fe}^{2+})$, $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) = (2,0/50) \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \ell$, $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell$.

Im Versuch 4 ist $E = 0,310$, $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) = (0,310/0,445) \cdot 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell$.
 $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) = 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell$

Dann ist $c(\text{Fe}^{2+}) = c_0(\text{Fe}^{2+}) - c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+})$,
 $c(\text{Fe}^{2+}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell - 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell$ $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell$

und $c(\text{Phe}) = c_0(\text{Phe}) - 3 \cdot c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+})$,
 $c(\text{Phe}) = ((0,5/50) \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 2,79 \cdot 10^{-5}) \text{ mol} / \ell$, $c(\text{Phe}) = 2,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell$.

$K_{\text{Komplex}} = c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) / [c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^3(\text{Phe})]$ $K_{\text{Komplex}} = 1,2 \cdot 10^{14} (\text{mol} / \ell)^{-3}$.

- e) Es soll $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) / c(\text{Fe}^{2+}) = 999/1$ sein.

Andererseits ist $c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) / c(\text{Fe}^{2+}) = K_{\text{Komplex}} \cdot c^3(\text{Phe})$ $c(\text{Phe}) = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$.

$c^*(\text{Phe})$ = Gesamtkonzentration von Phenanthrolin in der 50 cm^3 – Portion.

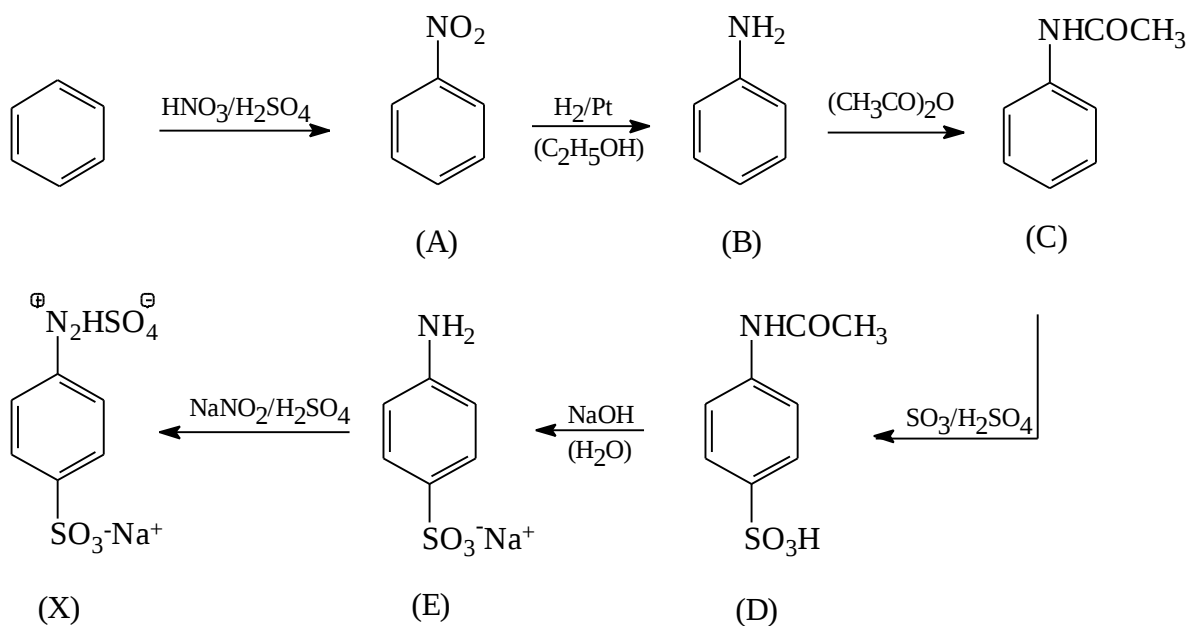
Damit ist $c^*(\text{Phe}) = c(\text{Phe}) + 3 \cdot c([\text{Fe}(\text{Phe})_3]^{2+}) = c(\text{Phe}) + 3 \cdot c_0(\text{Fe}^{2+}) \cdot (99,9/100)$
 $c^*(\text{Phe}) = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell + 3 \cdot 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \ell \cdot (99,9/100)$
 $c^*(\text{Phe}) = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / \ell$.

Es ist $c^*(\text{Phe}) \cdot 50 \text{ cm}^3 = c_0(\text{Phe}) \cdot V$

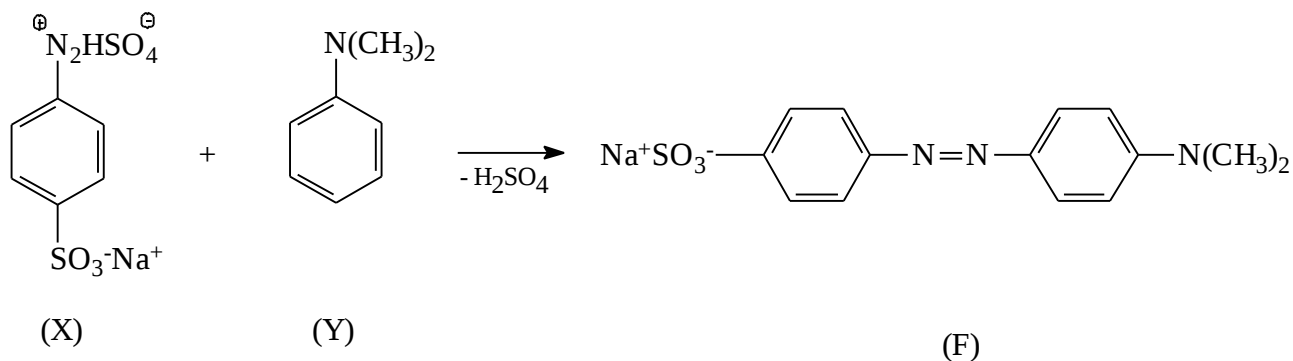
$V = (3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 50 \text{ cm}^3) / 1,1 \cdot 10^{-2}$ $V = 1,62 \text{ cm}^3$.

Lösung Aufgabe 4-7

a)



und



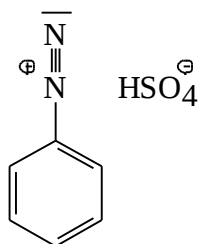
b) Reaktion B zu C: Einbau Schutzgruppe für NH_2 -Gruppe

Reaktion C zu D: Reaktion mit H_2SO_4 konz. an Ring

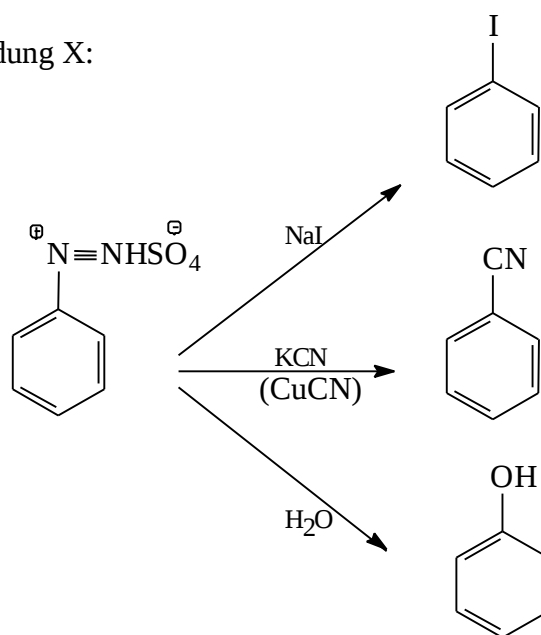
Reaktion D zu E: Entfernung der Schutzgruppe

Bei direkter Umsetzung von B mit H_2SO_4 erfolgt Protonierung des Stickstoffs, dadurch stark deaktivierende und meta dirigierende Gruppe $-\text{NH}_3^+$ im Gegensatz zur aktivierenden Gruppe $-\text{NR}_2$ am Ring vorhanden. Reaktion findet nicht mehr bzw. an falscher Position statt.

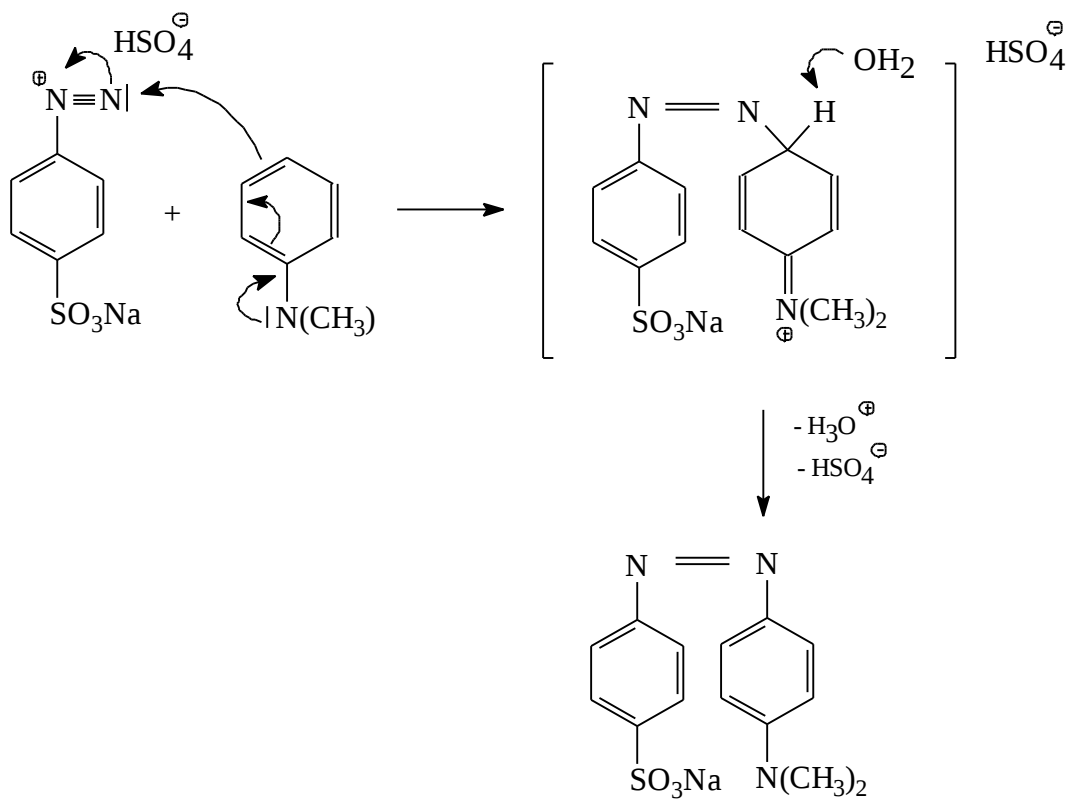
c)



d) Verbindung X:

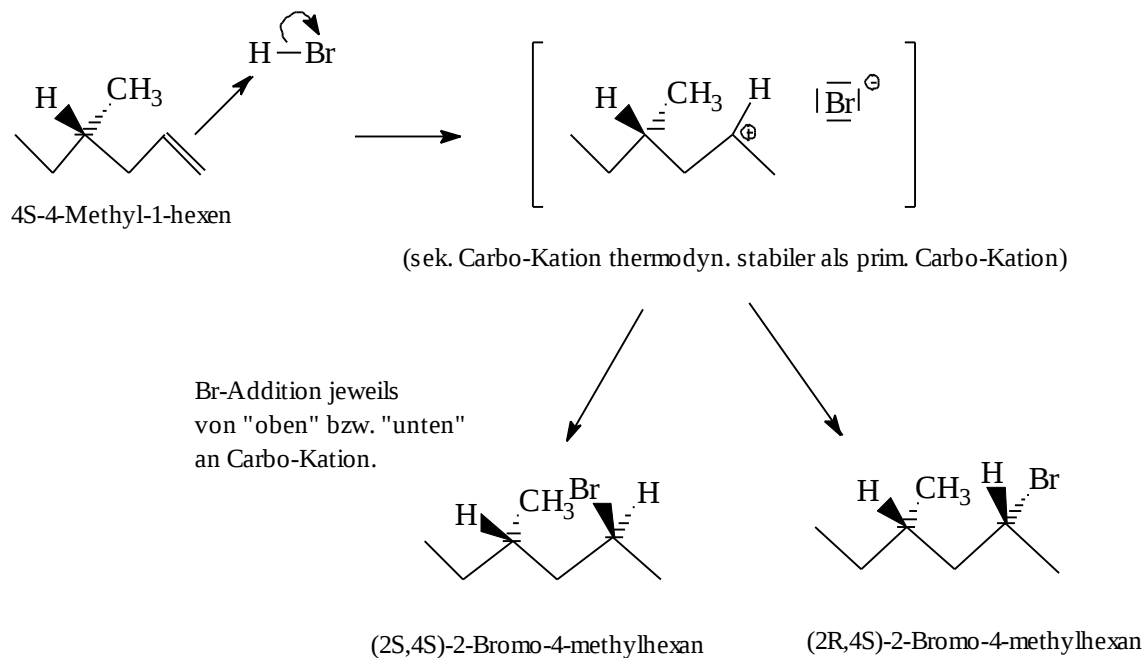


e) Kupplungsreaktion eines Diazoniumsalzes:

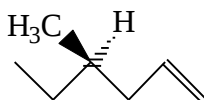


Lösung Aufgabe 4-8

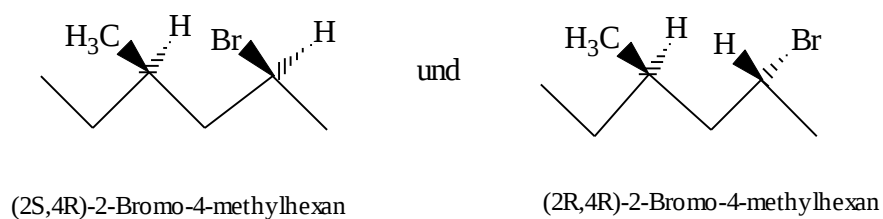
a)



mit



4R-4-Methyl-1hexen bildet sich nach dem gleichen Reaktionsmechanismus:



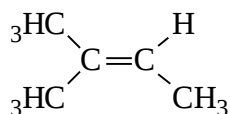
- b) Stereoisomere (2S,4S) und (2R,4R) sind Enantiomere: Gemisch optisch nicht aktiv, da von racemischen Edukt ausgegangen wurde.
 Stereoisomere (2S, 4R)-R und (2R,4S)-R bilden sich zu gleichen Anteilen: optisch inaktiv, da von racemischen Gemisch ausgegangen wurde.
 Also ist das gesamte Gemisch optisch inaktiv.
 Aber: Das Verhältnis von (2S, 4S) + (2R,4R) : (2R,4R) + (2R,4S) verhält sich nicht zu 50 : 50. (Grund: sterisch unterschiedliche Umgebung bei der Br⁻-Addition, Diastereomere sind energetisch unterschiedlich und entstehen somit nicht notwendigerweise im gleichen Verhältnis)

Lösung Aufgabe 4-9

- a) Massenspektroskopie: molare Masse, Ionisierung, Fragmente, magnetische Ablenkung nach m/z, Detektor, Massenspektrum etc.
 IR-Spektroskopie: funktionale Gruppen, Absorptionsspektrum, Molekülschwingung und Rotation, charakteristische Absorptionsbande, Fingerprint, Bestimmung funktionaler Gruppen.
- b) Massenspektroskopie: Molare Masse = 70 $\hat{=}$ C₅H₁₀
 Basispeak = (Stärkster Peak) = 55 (Verlust einer CH₃-Gruppe)
 IR-Spektroskopie: $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$
 -C=C-(Doppelbindung) und =C-H Schwingungen
 keine Absorption zwischen 850 – 950 cm^{-1}
 daher keine terminale Doppelbindung.
- c) Mögliche Verbindungen:
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$

d) Es liegen vier Arten von Wasserstoffatomen in unterschiedlicher Umgebung vor.

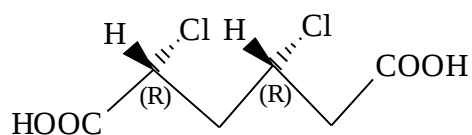
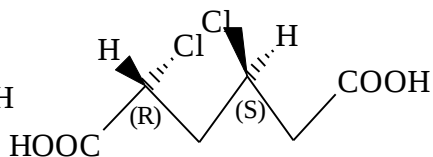
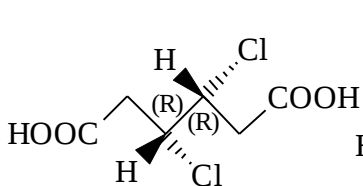
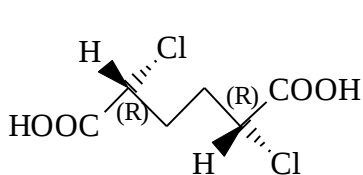
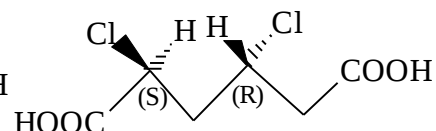
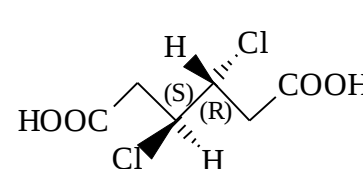
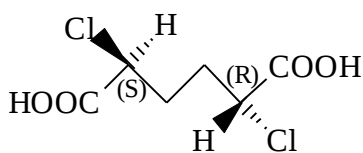
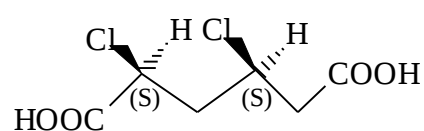
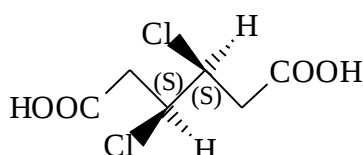
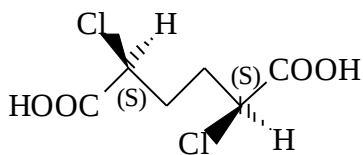
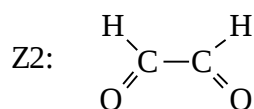
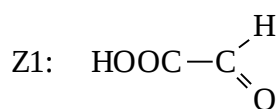
e) Hinweis auf



Lösung Aufgabe 4-10

a) Summenformel von X: $C_6 H_8 Cl_2 O_4$

b) Strukturformel von Y: $HOOC - CH = CH - CH = CH - COOH$ als (cis/cis), (trans/trans) oder (cis/trans) Struktur.



Teil 3

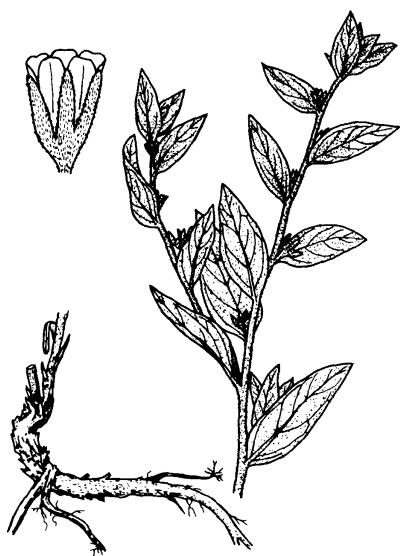


32. Internationale Chemieolympiade

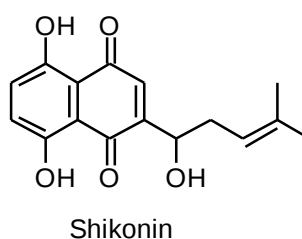
Kopenhagen, 2. bis 11. Juli 2000

Theoretische Klausur

Aufgabe 1: Synthese von Verbindungen mit Wundheilungseigenschaften



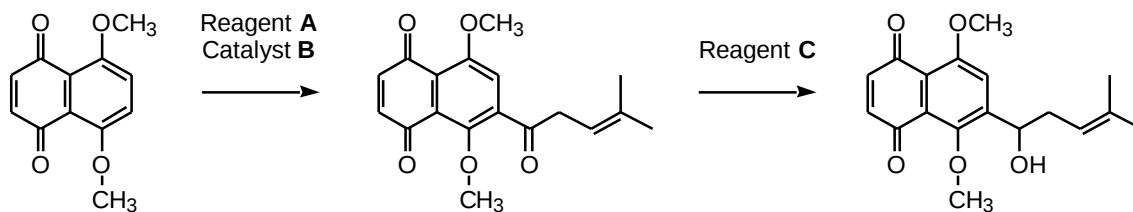
Shikonin ist eine rote Verbindung, die in den Wurzeln der Pflanze *Lithospermum erythrorhizon* in Asien gefunden wird. Extrakte dieser Pflanze werden seit Jahrhunderten für Salben verwendet.



1-1 Wieviele Stereoisomere des Shikonin gibt es ?

1-2 Haben alle Stereoisomere denselben Schmelzpunkt ? Kreuze an!

Die folgende Reaktionssequenz beschreibt einen Ausschnitt aus der Synthese von Shikonin:

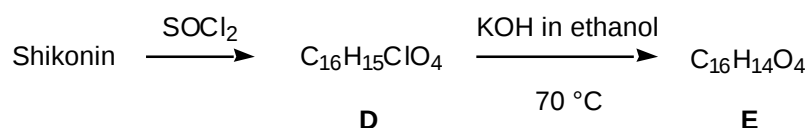


1-3 Gib die Strukturformel der Verbindung A an.

1-4 Kreuze den korrekten IUPAC Namen für Verbindung A an.

1-5 Gib die Formel von Reagenz C an.

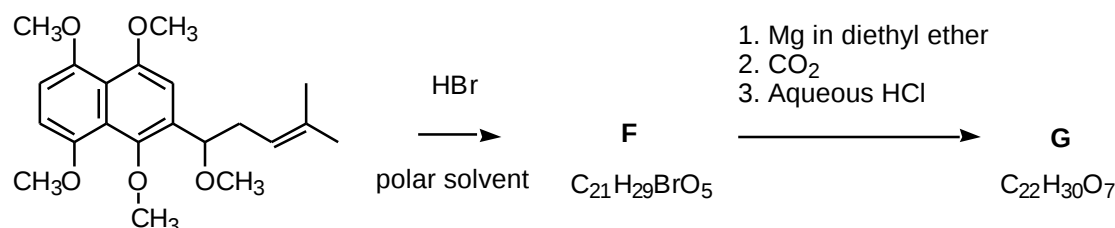
Eine Reihe von Shikoninanaloga wurden synthetisiert, um bessere Wirkstoffe zu erhalten. Eine Reaktionssequenz ist nachfolgend gegeben:



1-6 Gib die Strukturformel der Verbindung **E** an.

1-7 Wieviele Stereoisomere (wenn überhaupt) der Verbindung **E** gibt es?

Eine weitere Syntheseroute zu Shikoninanaloga ist nachfolgend dargestellt:



1-8 Gib die Strukturformel der Verbindung **F** an.

1-9 Gib die Strukturformel der Verbindung **G** an.

Aufgabe 2: Die Brücke zwischen Dänemark und Schweden



Am 1. Juli 2000 wurde die Brücke und der Tunnel, die beide Dänemark und Schweden verbinden, offiziell eröffnet. Die Verbindung besteht aus einem Tunnel von Kopenhagen zu einer künstlichen Insel und einer Brücke von dieser Insel nach Malmö in Schweden. Die Hauptbestandteile der Konstruktion sind Beton und Stahl. Dieses Problem behandelt die chemischen Reaktionen, die mit der Produktion und der Zerstörung solcher Materialien verbunden sind.

Beton wird aus einer Mischung von Zement, Wasser, Sand und kleinen Steinen

hergestellt. Zement besteht hauptsächlich aus Calciumsilikaten und Calciumaluminaten, die durch Erhitzen und Mahlen aus Lehm und Kalk hergestellt werden. In einem späteren Produktionsschritt wird eine kleine Menge Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zugegeben, um die nachfolgende Aushärtung des Zementes zu verbessern. Durch die erhöhten Temperaturen im letzten Produktionsschritt kann es zur Bildung von unerwünschtem Hemihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kommen. Beachte die folgende Reaktion:



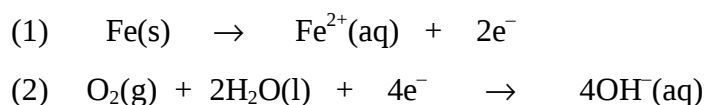
Die folgenden thermodynamischen Daten gelten bei $p(\text{Standard}) = 1,00 \text{ bar}$ und bei 25°C

Verbindung	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021,0	194,0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575,0	130,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,6

Gaskonstante: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 0,08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
 $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

- 2-1** Berechne ΔH° (in kJ) für die Umwandlung von 1,00 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ zu $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Ist diese Reaktion exotherm oder endotherm? Kreuze an!
- 2-2** Berechne den Gleichgewichtsdruck (in bar) des Wasserdampfs in einem geschlossenen Gefäß, das $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ bei 25°C enthält.
- 2-3** Berechne die Temperatur, bei der der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes im in 2-2 beschriebenen System 1,00 bar beträgt. Nimm dabei an, dass ΔH° und ΔS° temperaturunabhängig sind.

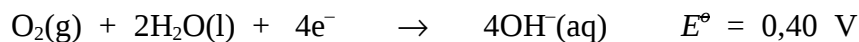
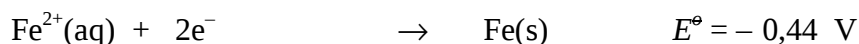
Die Korrosion von Metallen ist mit elektrochemischen Reaktionen verbunden. Dies gilt auch für die Bildung von Rost an einer Eisenoberfläche. Dabei laufen anfangs die folgenden Elektrodenreaktionen ab:



Es wird eine elektrochemische Zelle aufgebaut, in der diese Elektrodenreaktionen ablaufen. Die Temperatur beträgt 25°C . Die Zelle wird durch das folgende Zelldiagramm dargestellt:



Standardelektrodenpotentiale (bei 25 °C):



Nernstfaktor: $R T \ln 10 / F = 0,05916 \text{ V}$ (bei 25 °C)

Faradaykonstante: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

- 2-4 Berechne die EMK (Standardzellspannung), $\Delta E^{\circ}(\text{Zelle})$, bei 25 °C.
- 2-5 Schreibe die Gleichung der Gesamtreaktion auf, die während der Entladung der Zelle unter Standardbedingungen abläuft.
- 2-6 Berechne die Gleichgewichtskonstante der obigen Gesamtreaktion bei 25°C.
- 2-7 Die obige Gesamtreaktion soll 24 h bei Standardbedingungen mit einem konstanten Strom von 0,12 A ablaufen. Berechne die Masse an Fe, die nach 24 h in Fe^{2+} umgewandelt wird. Es wird angenommen, dass Sauerstoff und Wasser im Überschuss vorhanden sind.
- 2-8 Berechne ΔE für die Zelle bei 25 °C unter den folgenden Bedingungen:
 $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015 \text{ M}$, $\text{pH}_{\text{rechte Halbzelle}} = 9,00$, $p(\text{O}_2) = 0,700 \text{ bar}$.

Aufgabe 3: Bioanorganische Chemie

Der quadratisch-planare Komplex *cis*-Diammindichlorplatin(II) ist ein wichtiges Medikament für die Behandlung bestimmter Krebserkrankungen.

- 3-1 Zeichne die Strukturen von *cis*- und *trans*-Diammindichlorplatin(II) und bezeichne jede Struktur mit *cis* oder *trans*.

Eine Anzahl von ionischen Verbindungen haben ebenfalls die gleiche Verhältnisformel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

- 3-2 Schreibe Formeln für alle möglichen Ionenverbindungen, die folgende Bedingungen erfüllen:

- ♦ Jede komplette Verbindung hat die Verhältnisformel $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$
- ♦ Jedes Anion und jedes Kation der Verbindung besteht aus diskreten, monomeren, quadratisch-planaren Platin(II)-Einheiten
- ♦ Jede Verbindung enthält nur einen Typ Kation und einen Typ Anion

Die Antwort muss in jeder Formel klar die Zusammensetzung jeder diskreten Platin(II)komplex-Einheit zeigen.

3-3 Wie viele 5d Elektronen besitzt Platin(II)?

Die energetische Aufspaltung der d-Orbitale für einen quadratisch planaren Komplex kann von einem oktaedrischen Komplex folgendermaßen abgeleitet werden:

Die Metall-Ligand-Wechselwirkung entlang der z-Achse verschwindet, während die Bindungen zu den vier übrigen Liganden (Koordination entlang der x- und y-Achse) stärker werden.

3-4 Welches der fünf 5d Orbitale erhält die höchste Energie (*d.h.* wird mit der geringsten Wahrscheinlichkeit mit Elektronen besetzt) im allgemeinen Fall eines quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexes?

Das Serum Transferrin (abgekürzt: Tf) ist ein monomeres Protein, dessen Hauptfunktion im menschlichen Körper darin besteht, Eisen(III)-Ionen zu transportieren.

Jedes Transferrinmolekül kann bis zu zwei Fe(III)-Ionen binden. Dabei treten die Bindungskonstanten K_1 und K_2 für die folgenden Schritte bei biologischen Bedingungen (allerdings bei 25 °C) auf:



Im Di-Eisen-Protein $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$ sind die beiden Eisen(III) an zwei gleichen aber nicht identischen Stellen gebunden. Die beiden möglichen Mono-Eisenproteine, $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$, können als $\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}$ und $\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}$ bezeichnet werden.

Deren Konzentrationsverhältnis im Gleichgewicht wird durch die Konstante

$$K = [\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1} = 5,9 \text{ bestimmt.}$$

3-5 Berechne die Werte der beiden Konstanten $K_1' = [\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}$ und $K_1'' = [\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\text{Tf}]^{-1}$, die der Bildung der jeweiligen Mono-Eisentransferrin-Form aus Transferrin entsprechen. Zeige deine Berechnungen.

3-6 Berechne die Werte der beiden Konstanten

$$K_2' = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{Tf}\}]^{-1} \text{ und}$$

$$K_2'' = [(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]^{-1}[\{\text{Tf}\cdot\text{Fe}^{\text{III}}\}]^{-1},$$

die der Bildung des Di-Eisen-Transferrins aus jeder der beiden Mono-Eisentransferrin-Formen entsprechen. Zeige deine Berechnungen.

Das gebundene Eisen(III) ist von sechs Donoratomen verschiedener Liganden umgeben. Dabei koordinieren zunächst zwei Sauerstoffatome eines Carbonat-Anions das Metall. Außerdem wird das Eisen(III) von jeweils einem potentiellen Donoratom der folgenden Aminosäuren der Proteinseitenkette koordiniert:

ein Aspartat-, ein Histidin- und zwei Tyrosinreste.

3-7 Schreibe die Gesamtzahl der Sauerstoff-Donor-Atome an, die das sechsfach koordinierte Eisen(III)ion in Transferrin umgeben.

Aufgabe 4: Strukturaufklärung eines Naturstoffes

Ein Naturstoff **A** enthält nur C, H und O und hat die folgende Elementaranalyse (angegeben in Massenprozent) C: 63.2 %, H: 5.3%, O: 31.5%.

4-1 Berechne die Verhältnisformel von **A**.

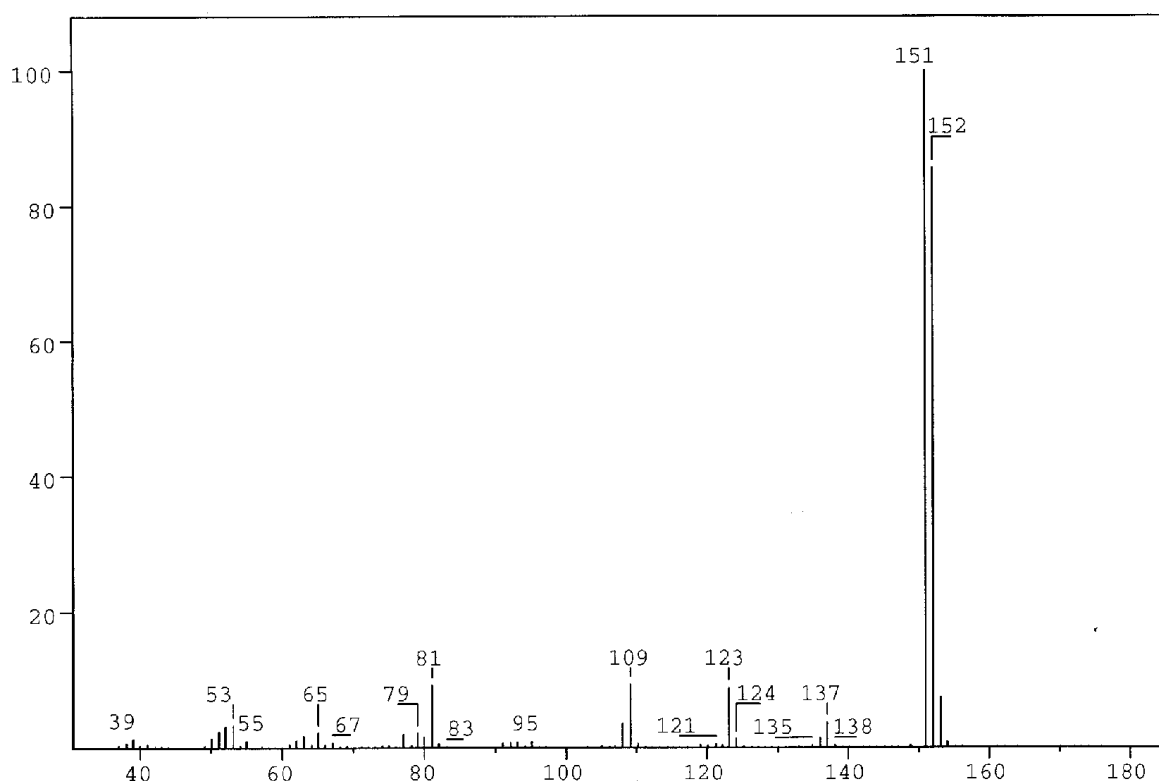


Abbildung 1: Massenspektrum der Verbindung **A**.

4-2 Wie lautet demnach die Summenformel der Verbindung **A**?

Eine Lösung der Verbindung **A** in Ether wird mit einer wässrigen Lösung von NaOH geschüttelt. Danach befindet sich kein **A** mehr in der Etherphase.

Eine weitere Lösung der Verbindung **A** in Ether wird mit einer wässrigen Lösung von NaHCO₃ geschüttelt. Diesmal verbleibt **A** vollständig in der Etherphase.

4-3 Zu welcher der folgenden Verbindungsklassen gehört Verbindung **A** aufgrund dieser Beobachtung? Kreuze auf dem Antwortbogen an.

Verbindung **A** bildet mit Tollens' Reagenz ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) einen Silberspiegel.

4-4 Welche der folgenden funktionellen Gruppen wird dadurch in Verbindung **A** angezeigt? Kreuze auf dem Antwortbogen an.

Table of Integrals

FROM	TO	VALUE
10.00 PPM	9.69 PPM	0.94
7.56 PPM	7.32 PPM	1.91
7.15 PPM	6.92 PPM	0.93
6.41 PPM	6.20 PPM	0.94
4.02 PPM	3.89 PPM	3.10

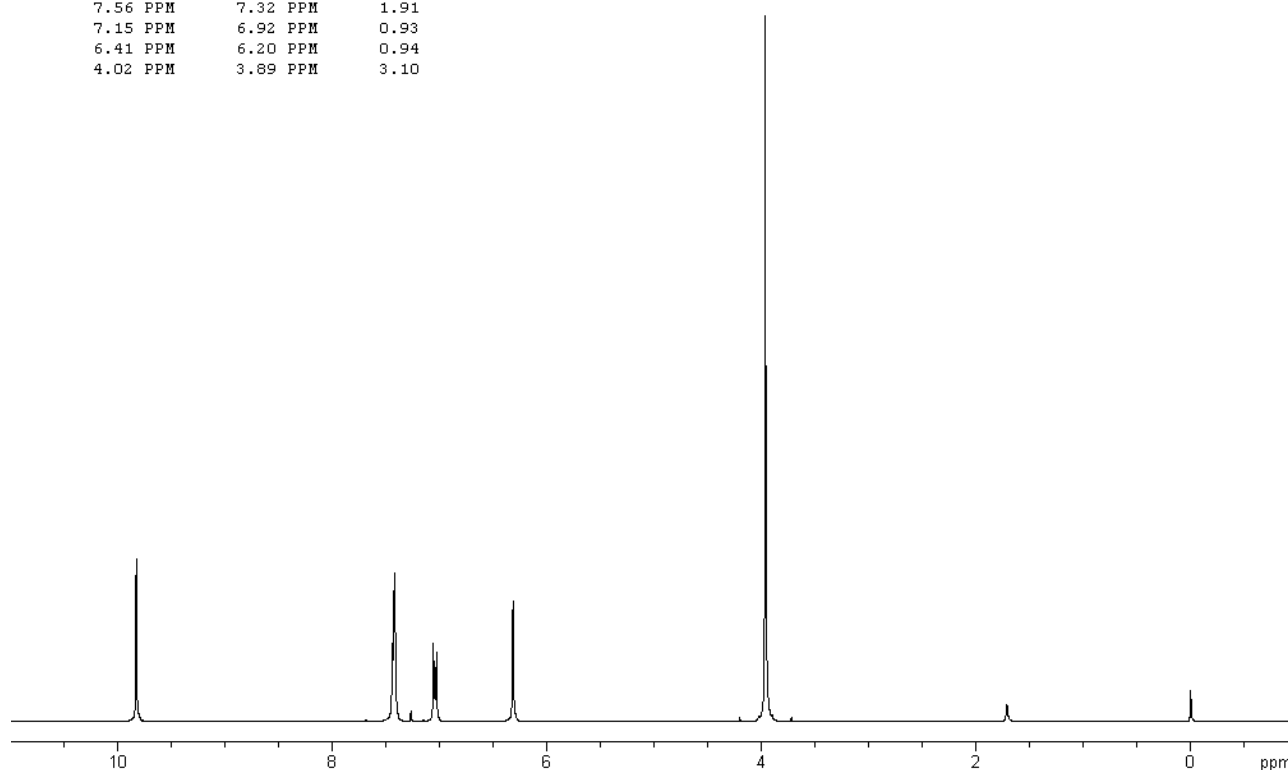


Abbildung 2a: ^1H NMR Spektrum von Verbindung **A** bei 300 MHz in CDCl_3 (Signal bei 7.27 ppm), Referenzsubstanz Tetramethylsilane TMS

Die Signale bei 3.9, 6.3 und 9.8 ppm sind Singulettts. Eine Tabelle mit ausgewählten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten findet sich auf Seite 90.

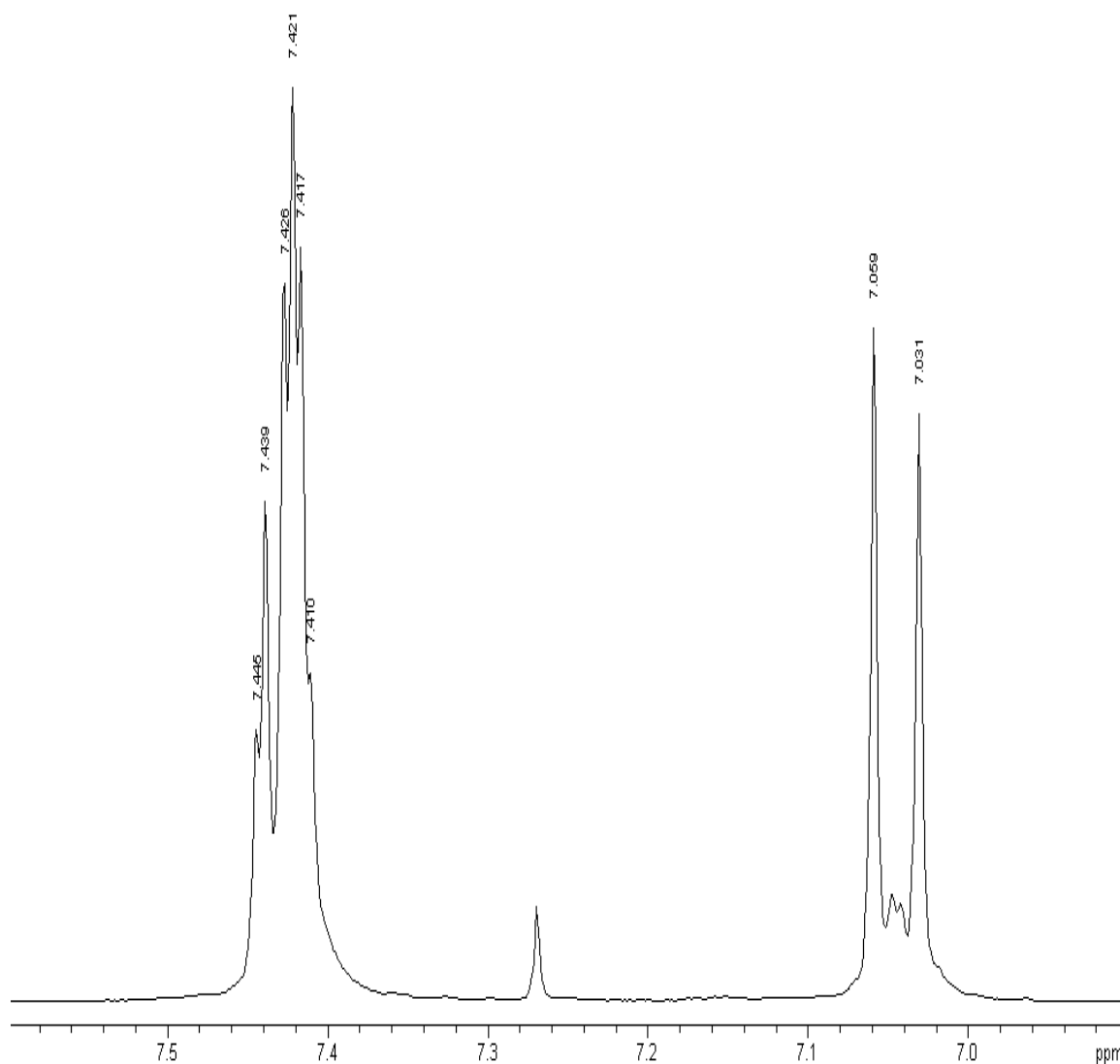


Abbildung 2b: Ausschnittsvergrößerung des Bereichs 6.9 –7.6 ppm

Das Signal bei 6.3 ppm verschwindet bei der Zugabe eines Tropfens D_2O .

4-5 Worauf ist das Verschwinden dieses Signals somit zurückzuführen? Kreuze auf dem Antwortbogen an.

Dieses Signal bei 6.3 ppm verschiebt sich bei Verdünnung mit $CDCl_3$ zu tieferen ppm Werten.

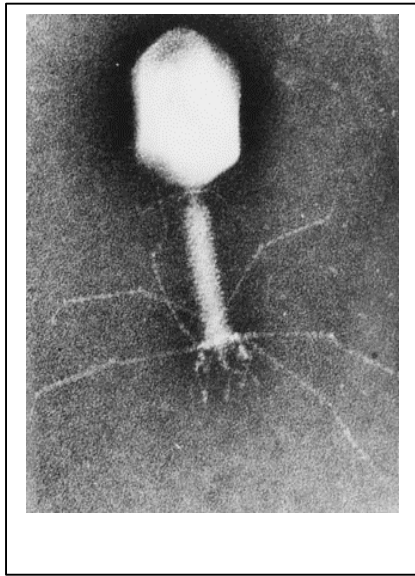
4-6 Auf welche Ursachen kann diese Signalverschiebung zurückgeführt werden? Kreuze auf dem Antwortbogen die richtigen Aussagen an (mehr als eine).

4-7 Basierend auf den Spektren und allen obigen Informationen, gib die vier möglichen Strukturformeln für Verbindung **A** an.

- 4-8** Gib Strukturformeln für die Fragmente an, deren Abspaltung für die Bildung der Signale bei 137 und 123 Masseneinheiten im Massenspektrum verantwortlich ist.
- 4-9** Zwei der vier Isomere von **A** haben niedrigere pK_a Werte als die anderen beiden. Gib deren Strukturformeln an.

Tabelle 1 ^1H Chemische Verschiebung in δ		
Wasserstoffe gebunden an Kohlenstoff		
<i>Methyl</i>	$\text{CH}_3\text{--C--}$ $\text{CH}_3\text{--C=O--}$ $\text{CH}_3\text{--O--R}$ $\text{CH}_3\text{--OCOR}$	0.9 – 1.6 ppm 2.0 – 2.4 ppm 3.3 – 3.8 ppm 3.7 – 4.0 ppm
<i>Methylen</i>	$\text{CH}_2\text{--C--}$ $\text{CH}_2\text{--C=O--}$ $\text{CH}_2\text{--OR}$ $\text{CH}_2\text{--OCOR}$	1.4 – 2.7 ppm 2.2 – 2.9 ppm 3.4 – 4.1 ppm 4.3 – 4.4 ppm
<i>Methin</i>	CH--	1.5 – 5.0 ppm abhängig vom Substituenten. Normalerweise höher als für Methyl oder Methylen
<i>Alken</i>		4.0 - 7.3 ppm abhängig vom Substituenten
<i>Aldehyd</i>	CH=O	9.0-10.0 ppm
Wasserstoffe gebunden an Sauerstoff		
<i>Alkohol</i>	ROH	0.5 -5.0 ppm
<i>Phenol</i>	ArOH	4.0 - 7.0 ppm
<i>Carbonsäure</i>	RCOOH	10.0 - 13.0 ppm
ausgewählte Spin-Spin Kopplungskonstanten		
<i>Alkane</i> (freie Rotation)	H-C-C-H vicinal	6 - 8 Hz
<i>Alkene</i>	trans	11 - 18 Hz
	cis	6 - 12 Hz
	geminal	0 - 3 Hz
<i>Aromaten</i>	ortho	6 - 10 Hz
	meta	1 – 4 Hz
	para	0 – 2 Hz

Aufgabe 5: Proteine und DNA



DNA ist zusammengesetzt aus 2'-Desoxy-nucleotiden bestehend aus den vier Basen Adenin (A), Guanin (G), Cytosin (C) und Thymin (T). Die molaren Massen der 2'-Desoxy-nucleotid-5'-triphosphate (dNTP) sind in Tabelle 2 angegeben:

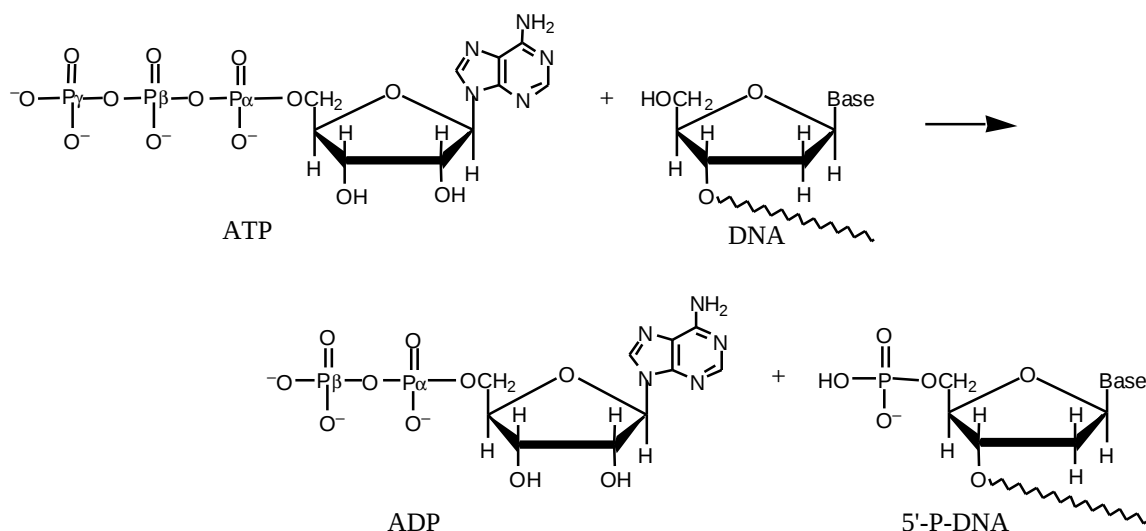
Tabelle 2	
dNTP	Molare Masse /g mol⁻¹
dATP	487
dGTP	503
dCTP	464
dTTP	478

5-1 Berechne die molare Masse eines doppelsträngigen DNA Fragments, das aus 1000 Basenpaaren mit gleichmäßiger Verteilung der vier Basen besteht.

Dieses doppelsträngige DNA Fragment kann mit Hilfe der PCR Methode isoliert und kloniert werden (Polymerase Kettenreaktion), bei der eine hitzebeständige DNA Polymerase in einem cyclischen Prozeß die vorhandenen Moleküle DNA vervielfacht. Unter optimalen Bedingungen verdoppelt sich die Zahl der doppelsträngigen DNA bei jedem Zyklus. Angenommen man führt mit dieser PCR Methode 30 Zyklen ausgehend von einem einzelnen Molekül doppelsträngiger DNA durch:

5-2 Berechne die dabei entstandene Masse an dieser DNA (in ng).

Die virale T4 Polynucleotidkinase (PNK) katalysiert den Transfer des endständigen Phosphates von ATP (γ -Orthophosphat) auf das 5'-Hydroxyende eines Ribo- oder Desoxyribonucleotids:



PNK wird häufig verwendet, um DNA am 5'-Ende mit radioaktivem Phosphor ^{32}P zu markieren. Dabei wird ATP eingesetzt, dessen γ -Phosphat (das äußerste Phosphoratom) als ^{32}P vorliegt. Die Menge an ^{32}P und somit die Menge an markierter DNA kann gemessen werden.

Eine 10 μL Lösung enthält doppelsträngige DNA, die vor 37 Tagen zu 100% durch das Enzym PNK mit $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ radioaktiv markiert wurde. Die spezifische Aktivität des $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ betrug 10 Ci/mmol oder $370 \cdot 10^9 \text{ Bq/mmol}$. ^{32}P hat eine Halbwertszeit von 14.2 Tagen und zerfällt unter Aussendung eines β -Teilchens. Die markierte DNA emittiert zum jetzigen Beobachtungszeitpunkt 40000 β -Teilchen/s.

5-3 Berechne die Konzentration der DNA in der Lösung.

In einem weiteren Experiment wird das Enzym PNK mit $[\gamma\text{-}^{32}\text{P}]\text{ATP}$ und Einzelstrang-DNA inkubiert. Der Reaktionsverlauf kann verfolgt werden, indem die markierte DNA isoliert und die Emission der β -Teilchen gemessen wird.

Bei einem Reaktionsansatz von 1 mL wurde so eine Markierungsrate von 9 nmol DNA/min bestimmt. PNK hat eine katalytische Geschwindigkeitskonstante (turnover number) von 0.05 s^{-1} und eine molare Masse von 34620 g mol^{-1} .

5-4 Berechne die Konzentration (in mg/mL) an PNK in diesem Reaktionsansatz:

Die drei aromatischen Aminosäuren Tryptophan, Tyrosin und Phenylalanin absorbieren UV Licht bei Wellenlängen von 240 nm bis 300 nm.

In einem Protein, das verschiedene aromatische Aminosäuren enthält, setzt sich die molare Extinktion (Absorption) e_{Protein} des Proteins näherungsweise zusammen aus der Summe der molaren Extinktionen der einzelnen Aminosäuren $\Sigma e_{\text{Aminosäure}}$.

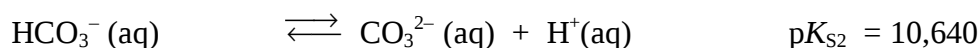
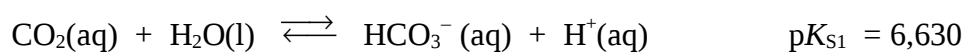
Die molaren Extinktionen, $\epsilon_{\text{Aminosäure}}$, bei 280 nm für Tyrosin, Tryptophan und Phenylalanin betragen: $1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Absorption einer $10 \mu\text{M}$ Lösung an PNK beträgt 0.644 bei 280 nm bei einer Küvettenlänge von 1.00 cm. Das Protein PNK enthält 14 Tyrosine und 9 Phenylalanine.

5-5 Berechne die Anzahl an Tryptophan-Einheiten in einem Molekül PNK.

Aufgabe 6: Hartes Wasser

In Dänemark besteht der Untergrund hauptsächlich aus Kalkstein. In Berührung mit CO_2 -haltigem Grundwasser löst sich ein Teil des Calciumcarbonats als Calciumhydrogencarbonat auf. Deshalb ist das Grundwasser hart. Wenn es als Leitungswasser verwendet wird, verursacht die hohe Konzentration des Calciumhydrogencarbonats Probleme, indem es Calciumcarbonatniederschläge in Küche und Bad hervorruft.

Kohlendioxid, CO_2 , ist in wässriger Lösung eine zweiprotonige Säure. Die pK_S -Werte bei 0°C sind:



Die Volumenänderung beim Auflösen von CO_2 kann in allen folgenden Fragestellungen vernachlässigt werden. Die Temperatur wird mit 0°C angenommen.

6-1 Sättigt man Wasser mit Kohlendioxid unter einem CO_2 -Partialdruck von 1,00 bar, lösen sich 0,0752 mol CO_2 pro Liter. Berechne das Volumen von Kohlendioxid, das sich unter diesen Bedingungen in einem Liter Wasser löst.

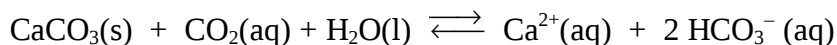
$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

6-2 Berechne die Gleichgewichtskonzentration der H^+ -Ionen und die Gleichgewichtskonzentration von CO_2 in Wasser, das mit Kohlendioxid bei einem CO_2 -Partialdruck von 1,00 bar gesättigt wurde.

6-3 Berechne die Gleichgewichtskonzentration der H^+ -Ionen in einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat ($c = 0,0100 \text{ mol/L}$) in Wasser, die mit Kohlendioxid bei einem CO_2 -Partialdruck von 1,00 bar gesättigt wird.

- 6-4** Berechne die Gleichgewichtskonzentration der H^+ -Ionen in einer Lösung von Natriumcarbonat ($c_0 = 0,0100 \text{ mol/L}$) in Wasser, die mit Kohlendioxid bei einem CO_2 -Partialdruck von 1,00 bar gesättigt wird. Die Dissoziation von Wasser kann vernachlässigt werden.
- 6-5** Die Löslichkeit von Calciumcarbonat beträgt in Wasser bei 0°C $0,0012 \text{ g}$ pro 100 mL Wasser. Berechne die molare Konzentration der Calciumionen in einer gesättigten Lösung von Calciumcarbonat in Wasser.

Das harte Grundwasser in Dänemark wird durch den Kontakt von CO_2 -haltigem Wasser mit Kalkstein im Boden verursacht. Dabei stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion beträgt $10^{-4,25} (\text{mol/L})^2$ bei 0°C .

- 6-6** Eine wässrige Lösung von Calciumcarbonat steht unter einem CO_2 -Partialdruck von 1,00 bar. Berechne die Gleichgewichtskonzentration der Calciumionen in dieser Lösung.
- 6-7** Eine $0,0150 \text{ M}$ Lösung von Calciumhydroxid wird mit CO_2 unter einem Partialdruck von 1,00 bar gesättigt. Berechne die Gleichgewichtskonzentration der Calciumionen in der Lösung unter Beachtung des in Punkt 6-6 gegebenen Gleichgewichts.
- 6-8** Die Calciumhydroxidlösung aus Punkt 6-7 wird auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, bevor sie mit CO_2 bei einem Partialdruck von 1,00 bar gesättigt wird. Berechne die Konzentration der Calciumionen in dieser Lösung.
- 6-9** Berechne aus den vorher gegebenen Daten das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

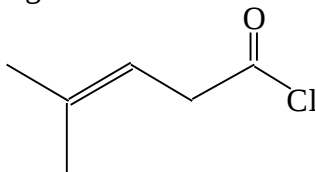
1-1 2 Stereoisomere

1-2

ja ✓

nein

1-3 Verbindung A:



1-4 2-Methyl-pent-2-enoylchlorid

1-Chlor-4-methyl-3-penten

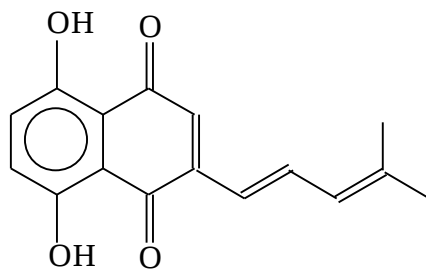
4-Methyl-pent-3-enoylchlorid ✓

4-Methyl-pent-3-en-1-ol

4,4-Dimethyl-but-3-enoylchlorid

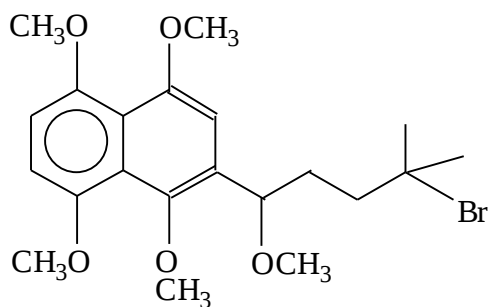
1-5 NaBH₄ oder LiAlH₄

1-6 Verbindung E:

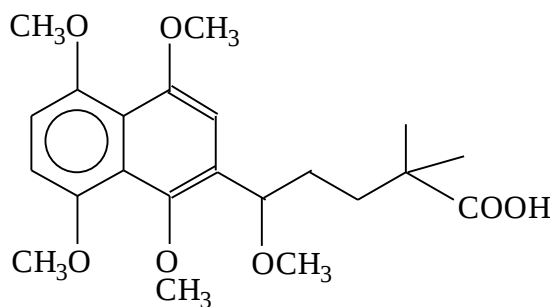


1-7 2 Stereoisomere von E

1-8 Verbindung F:



1-9 Verbindung G:



Lösung Aufgabe 2

$$\begin{aligned} 2-1 \quad \Delta H^\circ &= -1575,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 1,5 \cdot (-241,8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-2021,0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 83,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$n = m/M = 1000 \text{ g} / 172,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 5,808 \text{ mol}$$

$$n \cdot \Delta H^\circ = 484 \text{ kJ}$$

Endotherm ☒

Exotherm ☐

$$\begin{aligned} 2-2 \quad \Delta S^\circ &= 130,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 1,5 \cdot 188,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 194,0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ &= 219,4 \text{ JK}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 17886 \text{ Jmol}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = 7,35 \cdot 10^{-4} \quad K_p = (p(\text{H}_2\text{O}))^{3/2} = 7,35 \cdot 10^{-4} \cdot p_o^{3/2} \quad \text{mit } p_o = 1,00 \text{ bar}$$

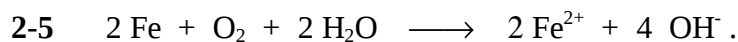
$$p(\text{H}_2\text{O}) = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ bar}.$$

$$2-3 \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ bar} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = 0$$

$$\text{mit } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0 \text{ ist } 0 = 83300 \text{ Jmol}^{-1} - T \cdot 219,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$T = 380 \text{ K} \quad \text{bzw. } T = 107^\circ\text{C}.$$

$$2-4 \quad \Delta E^\circ (\text{Zelle}) = \Delta E^\circ (\text{rechts}) - \Delta E^\circ (\text{links}) = 0,40 \text{ V} - (-0,44 \text{ V}) = 0,84 \text{ V}.$$



$$2-6 \quad K = c(\text{Fe}^{2+})^2 \cdot c(\text{OH}^-)^4 \cdot p(\text{O}_2)$$

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad \Delta G^\circ = 4 \cdot 96485 \cdot 0,84 \text{ Jmol}^{-1} = 324190 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \Rightarrow \quad K = 6,2 \cdot 10^{56} (\text{mol/L})^6 \text{ bar}^{-1}.$$

$$2-7 \quad Q = I \cdot t = 0,12 \text{ A} \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} = 10368 \text{ C}$$

$$n(e^-) = Q/F = 10368 \text{ C} / (96485 \text{ Cmol}^{-1}) = 0,1075 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 1/2 \cdot 0,1075 \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ gmol}^{-1} = 3,0 \text{ g}.$$

$$2.8 \quad \Delta E^\circ(\text{Zelle}) = \Delta E^\circ(\text{Zelle}) - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{2+})^2 \cdot c(\text{OH}^-)^4}{p(\text{O}_2)}.$$

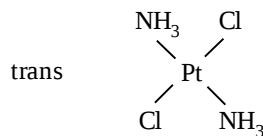
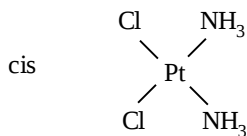
$$\text{Aus } \text{pH} = 9,00 \text{ folgt } c(\text{OH}^-) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L},$$

$$\Delta E^\circ(\text{Zelle}) = 0,84 \text{ V} - \frac{8,314 \cdot 298,15}{4 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{0,015^2 \cdot (1,00 \cdot 10^{-5})^4}{0,700}.$$

$$\Delta E^\circ(\text{Zelle}) = 1,19 \text{ V}$$

Lösung Aufgabe 3

3-1



3-3 Es gibt 8 5d Elektronen.

3-4 $5d_{x^2-y^2}$

3-5 $c(\{\text{Fe}^{\text{III}}\}\text{Tf}) = c(\{\text{Fe}^{\text{III}}\}\text{Tf}) + c(\{\text{Tf}\}\text{Fe}^{\text{III}})$

$$K_1' + K_1'' = K_1, \quad K_1' \cdot K = K_1''$$

$$K_1' = K_1 / (1 + K) \quad K_1 \cdot \text{f} = (4,7 \cdot 10^{20} \text{ mol}^{-1} \text{ L}) / (1 + 5,9) = \mathbf{6,8 \times 10^{19} (\text{mol/L})^{-1}}$$

$$K_1'' = K_1 - K_1' \quad K_1^2 = (4,7 - 0,68) \cdot 10^{20} (\text{mol/L})^{-1} = \mathbf{4,0 \times 10^{20} (\text{mol/L})^{-1}}$$

3-6 $K_1' \cdot K_2' = K_1'' \cdot K_2'' = K_1 \cdot K_2$

$$K_2' = (K_1 \cdot K_2) / K_1' \quad K_2' = (4,7 \cdot 10^{20} \cdot 2,4 \cdot 10^{19}) / (6,8 \cdot 10^{19}) (\text{mol/L})^{-1}$$

$$\mathbf{K_2 \cdot f = 1,7 \times 10^{20} (\text{mol/L})^{-1}}$$

$$K_2'' = (K_1 \cdot K_2) / K_1'' \quad K_2'' = (4,7 \cdot 10^{20} \cdot 2,4 \cdot 10^{19}) / (4,0 \cdot 10^{20}) (\text{mol/L})^{-1}$$

$$\mathbf{K_2^2 = 2,8 \times 10^{19} (\text{mol/L})^{-1}}$$

3-7 5 Sauerstoff-Donor-Atome

Lösung Aufgabe 4

4-1 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$

4-2 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$

4-3 Alkohol ☐

Phenol ☒

Aldehyd ☐

Keton ☐

Carbonsäure ☐

Ester ☐

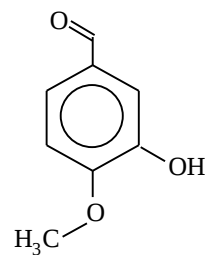
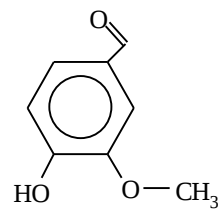
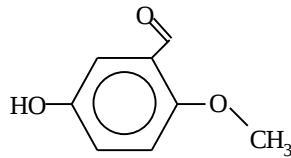
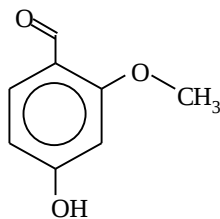
Ether ☐

- | | | | | |
|-----|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 4-4 | Hydroxylgruppe eines Alkohols | ☐ | Hydroxylgruppe eines Phenols | ☐ |
| | Carbonylgruppe eines Aldehyds | ☒ | Carbonylgruppe eines Ketons | ☐ |
| | Carboxylgruppe | ☐ | Estergruppe | ☐ |
| | Alkoxygruppe eines Ethers | ☐ | | |

- 4-5 Austausch eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs ☐
- Austausch eines an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs ☒
- Verdünnungseffekt ☐
- Hydrolysereaktion ☐

- 4-6 verstärkte Wasserstoffbrückenbindungen ☐
- abnehmende Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen ☒
- Intermolekulare Wasserstoffbrücken ☒
- Intramolekulare Wasserstoffbrücke ☐
- keine Wasserstoffbrücken vorhanden ☐

4-7

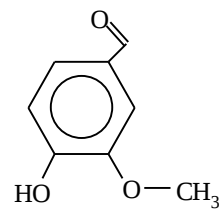
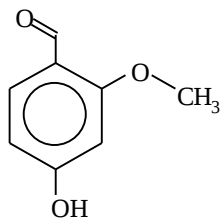


4-8

CH₃

HC=O

4-9



Lösung Aufgabe 5

- 5-1 Durchschnittliche molare Masse der dNTP = 483 g mol^{-1} .
 $M(\text{HP}_2\text{O}_7) = 175 \text{ g mol}^{-1}$.

Für das Fragment ist $M(\text{DNA}) = [(483 - 175) \cdot 2 \cdot 1000 + 2 \cdot 175] \text{ g mol}^{-1}$

$$M(\text{DNA}) = 616350 \text{ g mol}^{-1}.$$

- 5-2 2^{30} Kopien = 1.073.741.824 Kopien

$$m(\text{DNA}) = 1.073.741.824 / N_A \cdot 616350 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{1,1 \text{ ng}}.$$

- 5-3 $A = A_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ mit $k = \ln 2 / t_{1/2}$. $A_0 = 40000 \cdot e^{37 \cdot \ln 2 / 14,2} = 243.464$ Zerfälle/s

das entspricht $A_0 / (370 \cdot 10^9) \text{ mol} = \mathbf{658 \cdot 10^{-9} \text{ mol } 5' \text{-}^{32}\text{P-DNA}}$.

- 5-4 Da 9 nmol DNA markiert werden und die katalytische Geschwindigkeitskonstante $0,05 \text{ s}^{-1}$ beträgt, beträgt die Stoffmenge PNK

$$n = (9 \text{ nmol/min}) / (0,05 \text{ s}^{-1} \cdot 60 \text{ s/min}) = 3 \text{ nmol},$$

das entspricht $m = 3 \text{ nmol} \cdot 34620 \text{ g mol}^{-1} = 0,1 \text{ mg}$. $c(\text{PNK}) = \mathbf{0,1 \text{ mg/mL}}$.

- 5-5 $\epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$ $\epsilon_{\text{PNK}} = \frac{0,644}{10 \mu\text{M} \cdot 1,00 \text{ cm}} = 64400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\Sigma(\epsilon_{\text{tyrosine}} + \epsilon_{\text{Phenylalanin}}) = (14 \cdot 1400 + 9 \cdot 5) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 19645 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

$$\Sigma(\epsilon_{\text{Tryptophan}}) = \epsilon_{\text{PNK}} - \Sigma(\epsilon_{\text{tyrosine}} + \epsilon_{\text{Phenylalanin}}), \Sigma(\epsilon_{\text{Tryptophan}}) = 44755 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Damit beträgt die Anzahl Tryptophanreste $n = 44755 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} / 5600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = \mathbf{8}$.

Lösung Aufgabe 6

- 6-1 $c(\text{CO}_2) = 0,0752 \text{ mol/L}$, $n(\text{CO}_2) = 0,0752 \text{ mol}$, mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ist

$$1,00 \text{ bar} \cdot V = 0,0752 \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}$$

$$V = \mathbf{1,71 \text{ L}}.$$

- 6-2 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) = x \text{ und } c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3^-) = 0,0752 \text{ mol/L}$$

$$K_{S1} = 10^{-6,630} \text{ mol/L} = \frac{x^2}{0,0752 \text{ mol/L} - x}$$

$$c(\text{H}^+) = \mathbf{1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} \quad c(\text{CO}_2) = \mathbf{7,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}.$$

6-3 $c(\text{CO}_2) = 0,0751 \text{ mol/L}$ $c(\text{HCO}_3^-) = 0,0100 \text{ mol/L}$

$$K_{S1} = 10^{-6,630} \text{ mol/L} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot 0,0100 \text{ mol/L}}{0,0751 \text{ mol/L}}$$

$c(\text{H}^+) = 1,76 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

6-4 Da die Gleichgewichtskonstante für $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ sehr groß ist, ist $c(\text{HCO}_3^-) = 0,0200 \text{ mol/L}$.

$$K_{S1} = 10^{-6,630} \text{ mol/L} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot 0,0200 \text{ mol/L}}{0,0751 \text{ mol/L}}$$

$c(\text{H}^+) = 8,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

6-5 $0,0012 \text{ g}/100,09 \text{ g mol}^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol CaCO}_3$ in 100 mL Wasser

$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

6-6 $K = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)^2}{c(\text{CO}_2)} = 10^{-4,25} (\text{mol/L})^2$ und $2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCO}_3^-)$

$$4 \cdot c(\text{Ca}^{2+})/0,0751 \text{ mol/L} = 10^{-4,25} (\text{mol/L})^2 \quad \quad \quad \mathbf{c(\text{Ca}^{2+}) = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}}$$

6-7 $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,015 \text{ mol/L}$.

Für den Prozess $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ist $K = 10^{7,37} (\text{mol/L})^{-1}$, d.h. alles OH^- wird durch diesen Prozess verbraucht. In 6-6 wurde die maximale Calciumionenkonzentration mit $1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ berechnet, höher kann sie auch hier nicht sein:

$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

6-8 $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,0075 \text{ mol/L}$. Die entstehende Calciumionenkonzentration ist kleiner als die in 6-6 bestimmte Maximalkonzentration.

$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

6-9 $K = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_2^-)^2}{c(\text{CO}_2)} = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_2^-)^2}{c(\text{CO}_2)} \cdot \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}$

$$= \frac{K_{sp} \cdot K_{S1}}{K_{S2}}$$

$K_{sp} = 10^{-8,26} (\text{mol/L})$

Praktische Klausur

Aufgabe 1

Synthese von Kaliumtris(oxalato)manganat(III) hydrat $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$

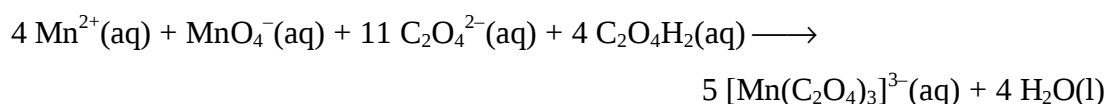
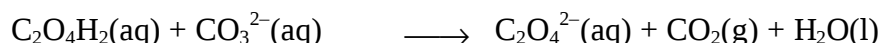
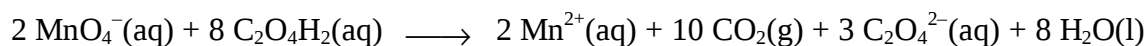
Dieses Experiment beinhaltet die Synthese eines Komplexes und zwei Analysen von bereitgestellten Proben dieser Verbindung. Es handelt sich um eine klassische Verbindung der anorganischen Photochemie.

Anmerkung 1: Das $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ -Ion ist photosensitiv und sollte deshalb vor Licht so weit wie möglich geschützt werden. Außerdem besitzt die Verbindung eine geringe thermische Stabilität.

Anmerkung 2: Bevor du mit der Synthese beginnst, notiere die Thermometeranzeige im Eiswasser

Die Synthese umfasst eine Reduktion von Mn(VII) zu Mn(II) mit Oxalsäure bei 70-75°C.

Nach der Zugabe einer ausreichenden Menge Kaliumionen in Form von Kaliumcarbonat wird Mn(III) gebildet, wenn man zusätzlich Mn(VII) bei einer Temperatur unter 2°C zufügt.



Löse in einem 150 mL Becherglas 5,00 g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ in 35 mL Wasser durch Erhitzen auf 70°C auf. Gib langsam unter Rühren (Magnetrührer) 1,00 g $KMnO_4$ zu. Die Temperatur darf nicht über 70 - 75°C steigen.

Sobald die Mischung farblos ist, füge 1,10 g K_2CO_3 in kleinen Portionen zu und kühle das Gemisch in Eis.

Sobald die Temperatur der Mischung auf 25 - 30°C gefallen ist, gib 25 g zerstoßenes Eis in die Mischung. Kühle die Heizplatte in der Zwischenzeit mit einem Becherglas, das Eis enthält. Gib 0,24 g $KMnO_4$ in wirklich kleinen Portionen unter starkem Rühren zu. Dabei darf die Temperatur der Reaktionsmischung auf nicht mehr als 2°C über die von dir notierte Temperatur des Eiswassers steigen.

Rühre für weitere 10 Minuten und filtriere den weißen Niederschlag und gegebenenfalls nicht geschmolzenes Eis ab. Verwende dabei die 60 mL-Filterspritze (siehe Prozedur A, Seite 106).

Sammle das Filtrat in einem 250 mL Becherglas, das in einem Eisbad gekühlt wird. Gib 35 mL eiskaltes Ethanol zu dem kirschroten Filtrat zu (das Becherglas wird nur geschüttelt, Rühren führt zur Bildung von zu kleinen Kristallen). Umhülle das Becherglas mit Aluminiumfolie und kühle es im Eisbad 2 Stunden lang. Schüttele das Becherglas in dieser Zeit drei bis vier Mal.

Reinige den zuerst verwendeten Filter – zunächst mit 4 M HCl, dann mit Wasser. Filtriere die kirschroten Kristalle mit der 60 mL-Filterspritze ab, wasche zuerst mit 2×5 mL Ethanol und dann mit 2×5 mL Aceton. Trockne das Produkt lichtgeschützt mindestens eine Stunde lang.

Das braune Arzneifläschchen mit Deckel wird zum Laborassistenten zum Wägen gebracht.

Das trockene Produkt wird in das Fläschchen überführt, Name und student code darauf geschrieben. Das verschlossene Fläschchen wird mit dem Antwortblatt zum Assistenten gebracht, der die Wägung vornimmt.

Die theoretische Ausbeute beträgt 7,6 mmol.

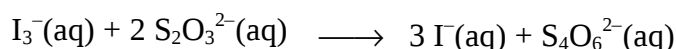
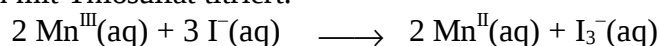
1-1 Notiere die Ausbeute in g.

1-2 Gib eine Formel für den weißen Niederschlag an, der bei der ersten Filtration entfernt wurde.

Analyse der bereitgestellten Proben von $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$ in Bezug auf die oxidierende Wirkung

Anmerkung 3: Die Bürette enthält ein Reinigungsmittel und muss deshalb 3-4 Mal mit Wasser gespült werden.

Mangan(III) wird zu durch Iodidionen zu Mangan(II) reduziert. Die dabei gebildeten Triiodionen werden mit Thiosulfat titriert.



Löse in einem 250 mL Erlenmeyerkolben 1,0 g KI in 25 mL deionisiertem Wasser auf und gib 10 mL 4 M HCl zu. Unmittelbar danach wird eine der genau vorgewogenen Proben (ungefähr 200 mg) des bereitgestellten Komplexes zugegeben. Dabei wird soviel wie möglich in kleinen Portionen direkt in die Lösung gegeben, bevor der Rest mit deionisiertem Wasser quantitativ in den Kolben gespült wird.

Titriere das gebildete I_3^{-} mit standardisierter, etwa 0,025 M $Na_2S_2O_3$ Lösung.

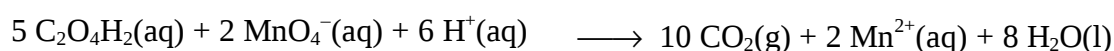
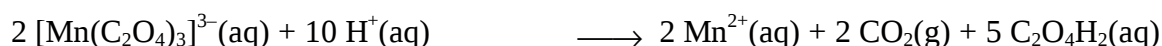
Wenn sich die braune Farbe auf fahlgelb geändert hat, füge 2 mL Stärkelösung zu und führe die Titration fort, bis sich die Lösung von blau auf farblos verändert.

1-3 Berechne die molare Masse der analysierten Verbindung mit Hilfe der Titrationswerte.

Analyse der bereitgestellten Proben von $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Bezug auf die reduzierende Wirkung

Anmerkung 4: Die Bürette muss 2-3 Mal mit Wasser gespült werden.

Mangan(III) wird durch die Oxalatliganden zu Mangan(II) reduziert. Das überschüssige Oxalat wird mit Permanganat titriert.



Überführe die genau vorgewogene Probe (ungefähr 200 mg) des bereitgestellten Komplexes quantitativ mit deionisiertem Wasser in einen 250 mL Erlenmeyerkolben.

Füge 25 mL 2 M Schwefelsäure hinzu und erhitze die Lösung auf 75 – 80°C.

Titriere ohne weiteres Erhitzen mit standardisierter, ungefähr 0,025 M KMnO_4 Lösung. Nahe dem Endpunkt muss langsam titriert werden bis ein Tropfen des Titranten eine rosa Farbe ergibt, die eine halbe Minute bestehen bleibt.

1-4 Berechne die molare Masse der analysierten Verbindung mit Hilfe der Titrationswerte.

Die Resultate der beiden Analysen können sich um bis zu 10% unterscheiden. Verwende nur das Resultat der Titration mit KMnO_4 für die folgende Berechnung.

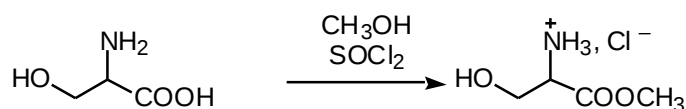
1-5 Berechne den Wert für x in der Formel $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Berechne jetzt auch die Ausbeute der Synthese in Prozent der theoretischen Ausbeute.

Aufgabe 2

Synthese eines Aminosäuremethylesters als Hydrochlorid

Für Peptidsynthesen werden u.a. Aminosäuren eingesetzt, deren C-Terminus als Methylester geschützt ist. Die Synthese eines solchen Aminosäuremethylesters soll im folgenden durchgeführt werden.



Der Versuch muß in einem gut belüfteten Abzug durchgeführt werden, da Thionylchlorid reizend ist und bei der Reaktion reizende Gase entstehen.

Thionylchlorid ist ein aggressives Säurechlorid. Vermeide Kontakt mit Haut und Augen.

Spritzer müssen sofort mit reichlich Wasser abgespült werden. Thionylchlorid in größeren

Mengen reagiert heftig mit Wasser.

Arbeitsvorschrift:

Absolutes Methanol (2.0 mL) wird rasch in ein trockenes Reagenzglas überführt und dieses mit Aluminiumfolie verschlossen. Die Aluminiumfolie dient während der ganzen Reaktionsdurchführung als Deckel. Dadurch wird verhindert, dass die Reaktionsmischung Feuchtigkeit anzieht.

Das Methanol wird in einem Eis-Wasser-Bad für 1-2 min gekühlt. Thionylchlorid (Vorsicht!) (0.52 mL) wird mittels der 1 mL Spritze mit Polyethylenschlauch, so wie im Anhang beschrieben, vorsichtigst innerhalb von ca. 5 min zum gekühlten Methanol zugegeben.

Die Reaktionsmischung wird für ca. 2 min bei 0 °C gehalten. Dann wird (S)-Serine (0.210 g, eingewogene Probe liegt vor) zugegeben und die Reaktionsmischung für ca. 2 min bei Raumtemperatur gehalten. Anschliessend wird vorsichtig mittels Sandbad zum Sieden erhitzt und für 10 min bei dieser Temperatur gehalten. Dabei sollte sich alles Edukt lösen.

Das Reaktionsgemisch wird in einem Eis-Wasser-Bad für ca. 2 min gekühlt und dann werden 10 mL trockener *tert.*-Butylmethylether zugefügt. Die Innenseite des Reagenzglases wird mit dem Glasspatel etwa 1 min gekratzt und das Reagenzglas dann für 5-15 min zur Kristallisation im Eis-Wasser-Bad belassen. Die abgeschiedenen Kristalle werden durch Filtration mit der 10 mL Spritze, so wie im Anhang beschrieben, isoliert. Das Filtrat wird in einem 100 mL Becherglas gesammelt.

Die Kristalle werden zweimal mit je 1 mL *tert.*-Butylmethylether gewaschen. Der Filterkuchen wird dann mit dem Spritzenkolben abgepreßt und die Kristalle weiter durch Durchdrücken von Luft mittels des Kolbens vorgetrocknet.

Der Feststoff wird dann auf einem Filterpapier zur weiteren Trocknung gesammelt. Sobald der Feststoff trocken ist, wird er in ein ausgewogenes Plastikschnappdeckelgläschen (Eppendorf-Gefäß, in der Ausrüstung vorhanden) überführt, verschlossen und ausgewogen.

- 2-1** Gib die Masse deines Produktes an.
Berechne die theoretische Ausbeute.
Gib die erzielte Ausbeute (in Prozent der theoretischen Ausbeute) an.
- 2-2** Beschreibe die Farbe deines Produktes:
gelblich grau oder braun weiß
- 2-3** Bildet dein Produkt Nadeln ein Pulver
unregelmäßigen Klumpen Flocken ein Öl
- 2-4** Welcher der folgenden Namen ist die richtige IUPAC Bezeichnung für das Produkt
1-Hydroxy-2-aminopropionsäuremethylester-hydrochlorid
Methyl(2-amino-3-hydroxypropanoat)-hydrochlorid
Methylserinat-hydrochlorid
Hydroxymethylaminoessigsäuremethylester-hydrochlorid
- 2-5** Gib die Gleichung für die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Methanol an.
- 2-6** Welches der Produkte dieser Reaktion kann die Gesamtreaktion katalysieren?
- 2-7** Wie groß ist der ungefähre pH-Wert einer gesättigten wässrigen Lösung des reinen Produkts?
pH = 1 pH = 4 pH = 7 pH = 10
- 2-8** Gib den besten Weg an, 5 mL Thionylchlorid zu entsorgen (alle Vorgänge finden jeweils in einem Abzug statt):
In den Ausguss schütten und mit viel Wasser wegspülen
Direkt in den Behälter für anorganischen Abfall schütten
Langsam in verdünnte Ammoniaklösung geben und dann das Gemisch im Behälter für wässrige Abfälle entsorgen
Verdünntes Ammoniak dazugeben und dann das Gemisch im Behälter für wässrige Abfälle entsorgen
- In der Arbeitsvorschrift wurde tert.-Butylmethylether statt Diethylether benutzt.
- 2-9** Welche der folgenden Aussagen ist FALSCH:
Diethylether und tert.-Butylmethylether haben ähnliche Lösungseigenschaften

Diethylether hat einen niedrigeren Siedepunkt als tert.-Butylmethylether

Diethylether hat einen höheren Flammpunkt und auch eine höhere Entzündungstemperatur als tert.-Butylmethylether

Tert.-Butylmethylether ist in Wasser weniger löslich als Diethylether

PROZEDUR A

Filtration mittels Spritze

Eine modifizierte 60 mL Spritze mit poröser Polypropylenscheibe wird in der Praktischen Aufgabe 1 eingesetzt, während eine 10 mL Spritze mit Filterpapier für die Praktische Aufgabe 2 verwendet wird. Das generelle Vorgehen wird in Fig. 1 gezeigt.

Vorgehensweise:

1. Für die 60 mL Spritze wird die poröse Polypropylenscheibe mit einem Spatel am Boden eingesetzt; für die 10 mL Spritze entsprechend ein bereits kreisförmig zugeschnittenes Filterpapier.
2. Die Spritze wird von oben mit der zu filtrierenden Suspension gefüllt (Loch zuhalten), wobei der Flüssigkeitsstand am Schluss nicht oberhalb des Loches in der Seitenwand liegen darf. Kolben wieder einsetzen. An der Gefäßwand haftende Tropfen durch sanftes Klopfen nach unten befördern.
3. Das Loch mit dem Finger verschliessen und den Kolben zur Filtration langsam herunterdrücken.
Aufhören bevor der Kolben das Loch erreicht!
4. Das Loch wieder freigeben und den Kolben zurückziehen.
5. Wiederhole Schritt 4 mehrmals. Wichtig ist, dass das Loch beim Herunterdrücken des Kolbens verschlossen und beim Hochziehen geöffnet sein muß!
6. Entferne den Kolben.

Im Falle der 60 mL Spritze (Aufgabe 1) wird der Filterkuchen entfernt und auf einem Wägepapier zur weiteren Trocknung gesammelt.

Im Falle der 10 mL Spritze (Aufgabe 2) wird zuvor ein passend zugeschnittenes Filterpapier in der Spritze oben auf den Filterkuchen gelegt und mit dem Kolben trockengepresst. Den Kolben vorsichtig zurückziehen, bis das Loch erreicht ist und anschliessend ganz herausnehmen. Entferne dann den trockenen Filterkuchen mit einer gerade gebogenen Büroklammer aus der Spritze und überführe den Feststoff mit einem Spatel zur weiteren Trocknung auf ein Filterpapier.

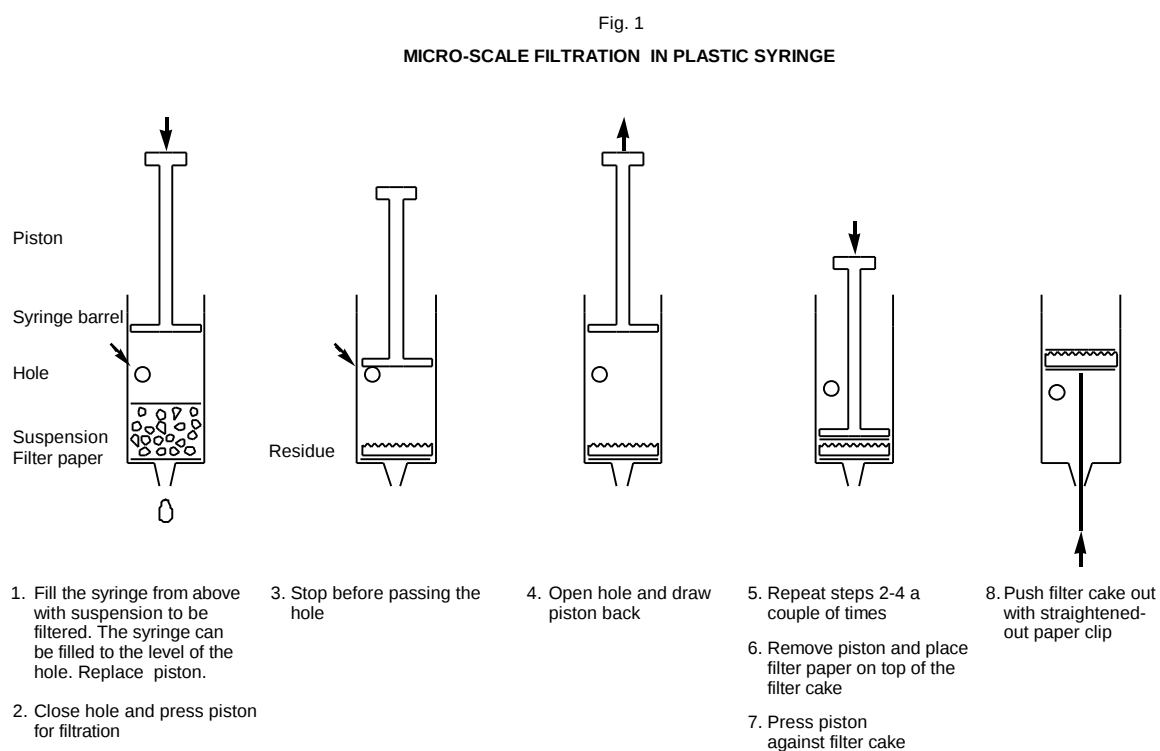


Fig. 1 Mikrofiltration mittels Spritze

PROZEDUR B

Vorgehen zum Überführen kleiner Flüssigkeitsmengen mittels einer Spritze

Die im folgenden eingesetzte Spritze ist mit einem Polyethylenschlauch versehen, um den Einsatz von Nadeln und die damit verbundenen Risiken zu vermeiden.

1. Ziehe einen leichten Überschuss an Flüssigkeit in die Spritze auf.
2. Halte die Spritze mit der Spitze nach oben (das Ende des Schlauches verbleibt im Vorratsgefäß), so dass sich eventuelle Luft in der Spitze oben sammeln kann.
3. Diese Luft wird dann durch langsames Eindrücken des Kolbens entfernt. Anschliessend soviel Flüssigkeit herauspressen, bis allein das gewünschte Volumen in der Spritze verbleibt (das Ende des Schlauches verbleibt weiterhin im Vorratsgefäß).
4. Drehe die Spritze um, halte das Schlauchende in das Reaktionsgefäß und überführe die Flüssigkeit durch langsames Drücken des Kolbens in das Gefäß.
5. Restliche Flüssigkeitsmengen in der Spritze werden durch Waschen mit Wasser entfernt, bevor die Spritze im dafür vorgesehenen Behälter entsorgt wird.

Fig. 2

MEASURING VOLUMES OF LIQUIDS USING A SYRINGE

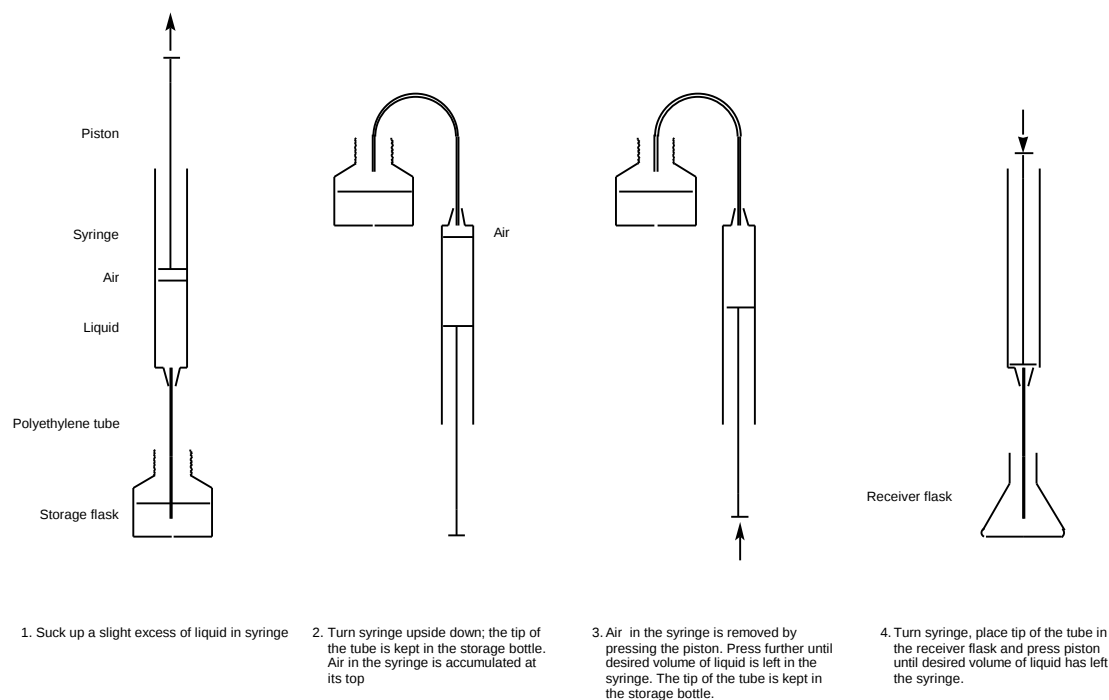


Fig. 2 Volumenabmessung mittels Spritze

Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Stephan Graf Bernadotte af Wisborg	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz	Baden-Württemberg.
Thomas Bludowsky	C.-F.-Gaußgymnasium, Frankfurt/O.	Brandenburg
Alexander Bunge	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	Berlin
Michael Föller	Ev.-Stiftisches-Gymnasium, Gütersloh	Nordrhein-Westf.
Henriette Kröner	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	Thüringen
Peter Ledochowitsch	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin	Schleswig-Holstein
Ulrich Lüßmann	Gymnasium Sulingen, Sulingen	Niedersachsen
Georg Markopoulos	Geschwister-Scholl-Gymnasium, Ludwigshafen	Rheinland-Pfalz
Michael Müller	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Jan Nicolay	Scheffel-Gymnasium, Lahr	Baden-Württemberg.
Martina Pfeil	Max-Born-Gymnasium, Backnang	Baden-Württemberg.
Evgenij Raskatow	Friedrich-Ebert-Gymnasium, Sandhausen	Baden-Württemberg.
Johannes Rauh	Deutsche Schule Singapur	
Philipp Schapotschnikov	Karls gymnasium, Stuttgart	Baden-Württemberg.
Feisal Schlee	Kreisgymnasium Halle, Halle	Nordrhein-Westf.

An der **32. Internationalen Chemie-Olympiade 2000 in Kopenhagen** nahmen 53 Länder mit insgesamt 208 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 12 von 53 Mannschaften.

Stephan Graf Bernadotte	(72,5 Punkte, Rang 62)	Silbermedaille
Alexander Bunge	(72,0 Punkte, Rang 65)	Silbermedaille
Michael Müller	(77,5 Punkte, Rang 32)	Silbermedaille
Johannes Rauh	(76,8 Punkte, Rang 37)	Silbermedaille

Betreuer: StD Wolfgang Hampe, Dr. Carsten Schmuck

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00									
Ägypten																																	o								
Argentinien																																	+	+	+	+	+	+			
Aserbeidschan																																		o	o		+				
Australien																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
Belgien										+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
Brasilien																																		o	o	+	+				
Bulgarien	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
China																				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
Dänemark															+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
DDR	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+																		
BR Deutschland						+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
Estland																																		+	+	+	+	+	+		
Finnland																				o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Frankreich																					o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Griechenland																						+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Großbritannien																							o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Holland																																									
Indien																																									
Indonesien																																									
Iran																																									
Irland																																									
Island																																									

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00			
Kroatien																																			
Kuba																																			
Kuweit																																			
Lettland																																			
Litauen																																			
Mexiko																																			
Neuseeland																																			
Norwegen																																			
Österreich																																			
Peru																																			
Philippinen																																			
Polen																																			
Rumänien																																			
Russische Föd.																																			
Schweden																																			
Schweiz																																			
Singapur																																			
Slovak. Rep.																																			
Slovenien																																			
Sowjetunion																																			
Spanien																																			
Taiwan																																			
Thailand																																			
Tschech. Rep.																																			
Tschechoslow.																																			
Türkei																																			
Turkmenistan																																			
Ukraine																																			
Ungarn																																			
Uruguay																																			
USA																																			
Venezuela																																			
Vietnam																																			
Weißrussland																																			
Zypern																																			
Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00			
Anzahl	3	5	7	7	7	9	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4	5	5			

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft, aufgestellt bis max. Rang 50)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Austragung in	R	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	R	D	CS	NL	H	SF
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	R	D	SU	NL	SU	RC
.	R	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	R	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	R	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5.	PL	R	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	R	A	H	S	R	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	R	D	CS	R	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	R
.	S	A	S	R	S	BG	S	SU	DDR	PL	R	USA	F	H	H
10		D	D	BG	BG	SF	SF	NL	S	NL	DK	F	R	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	SF	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	SF		I	S	SF	GB	NL	R	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	SF	BG	S	BG	BG
.								I	R	DK	F	N	DDR	A	CS
15									DK	SF	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	SF	N	SF	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	SF	I	SF
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KT	KT

(Liste der Abkürzungen siehe übernächste Seite)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CAN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	R	H	TW	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	R	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TW	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	SU	SGP	D	D	IR	H	R	TW
.	H	R	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TW	SL	UKR	ROK	RUS	TW	SL
.	R	A	D	R	CDN	CZ	TW	CZ	RC	AUS	UKR	BLR
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	R	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	R	H	H	TW	UKR	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	R	AUS	BLR	AUS	R	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TW	BLR	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	R	SL	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LET	T	TR	TR	A	NL	F	SF
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UKR	USA	I	EST	UKR	SGP	MEX
.	CDN	SF	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IN	GB
20	DK	CDN	S	LET	NL	F	RA	ROK	VN	LIT	GB	AUS
.	SF	BG	T	NZ	LIT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IN
.	B	C	CH	S	SL	NL	UKR	CDN	S	BLR	MEX	CDN
.	C	S	LET	LIT	F	SL	LIT	T	BLR	F	A	RA
.	GR	CH	LIT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UKR
25	CH	B	SF	CDN	GB	LIT	NL	SL	LET	T	NZ	PL
.	KT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	SF	I	NZ
.		KT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TW	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LIT	F
.			CY	B	S	SF	NZ	DK	SL	S	NL	DK
30			SLO	SF	SF	EST	EST	PL	LIT	BG	SL	NL
.				GR	SLO	LET	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	R
.				MEX	MEX	MEX	N	LET	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LIT
35					CH	B	LET	CY	N	EST	CZ	CH
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	SF	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LET	B	EST
.					KT	TR	GR	LIT	CY	DK	S	S
.						YV	SF	E	E	NZ	CY	YV
40						C	YV	B	SF	GR	EST	CY
.						KT	KT	GR	BG	KZ	LET	HR
.							C	SF	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BRA	N
45								KT	RI	KS	E	AZ
.									KT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LET
50											URU	GR
											C	BRA

(Liste der Abkürzungen siehe nächste Seite)

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
AUS	Australien	LET	Lettland
AZ	Azerbeidjan	LIT	Litauen
B	Belgien	MEX	Mexiko
BG	Bulgarien	N	Norwegen
BLR	Weißrußland	NL	Niederlande
BRA	Brasilien	NZ	Neuseeland
C	Cuba	PL	Polen
CDN	Kanada	R	Rumänien
CH	Schweiz	RA	Argentinien
CS	Tschechoslowakei	RI	Indonesien
CY	Cypern	RC	China
CZ	Tschechische Republik	ROK	Südkorea
D	Bundesrepublik Deutschland	RUS	Russische Föderation
DDR	Deutsche Demokratische Republik	S	Schweden
DK	Dänemark	SF	Finnland
E	Spanien	SGP	Singapur
EST	Estland	SL	Slowakische Republik
F	Frankreich	SLO	Slowenien
GB	Großbritannien	SU	Sowjetunion
GR	Griechenland	T	Thailand
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	TR	Türkei
H	Ungarn	TW	Taiwan (Chinese Taipeh)
HR	Kroatien	UKR	Ukraine
I	Italien	URU	Uruguay
IN	Indien	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IR	Iran	VN	Vietnam
IRL	Irland	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YV	Venezuela
KT	Kuwait		

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Silber) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber) (Gold, Platz 1) (Silber) (Gold)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugenddorf-Christopherusschule, Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönheim Fürstenberg-Gymnasium, Donaueschingen
1992	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium, Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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