



**37. Internationale
Chemie-Olympiade
Taipei 2005**

**Aufgaben und Lösungen
des Auswahlverfahrens
und
der Olympiade**

Band 11

Vorwort und Danksagung

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier Besten für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 2005 in Taipei (Taiwan) stattfand, qualifizierten.

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

Die Aufgaben der ersten beiden Runden wurden zu Hause gelöst - d.h. für ihre Bearbeitung stand ein großer Zeitraum zur Verfügung und es durften beliebige Bücher benutzt werden.

Im Gegensatz dazu mussten die Klausuren der folgenden Runden ohne Hilfsmittel (abgesehen von einem nicht programmierbaren Taschenrechner und einem Periodensystem) und innerhalb von fünf Zeitstunden geschrieben werden. Dieser Zeitraum reichte in der Regel nicht allen Teilnehmern zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglichte aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Olympiade 2005 in Taipei zusammengestellt.

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

www.ipn.de (Wettbewerbe) und www.fcho.de .

In einem Anhang befinden sich die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Taipei.

Von den vielen Helfern möchte ich mich besonders bei denen bedanken, die mir beim Entwerfen und Korrekturlesen der Auswahlaufgaben geholfen haben: Christoph Lönarz, Dr. Wolfgang Mohr, Dimitrij Rappoport, Alexander Rodenberg, Dr. Jörg Wagler. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Carsten Schmuck.

Stephan Bernadotte, Timo Gehring, Dr. Jörg Wagler waren wichtige Helfer bei der Durchführung der 3. und 4. Runde.

Ohne die Beauftragten für die Chemie-Olympiade in den einzelnen Bundesländern wäre das gesamte Auswahlverfahren nicht durchführbar. Auch Ihnen möchte ich insbesondere für die zeitaufwändige Korrektur der 2. Rund danken.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

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

Telefon: 0431-880-5013 (3168)
Fax: 0431-880-5468
email: buender@ipn.uni-kiel.de

Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24147 Klausdorf

Telefon: 0431-79433
email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V.

Christoph Jacob
Erlenweg 4
61138 Niederdorfelden

email: info@fcho.org

Seite im Internet :

www.fcho.de

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 6
Zweite Runde	Seite 9
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 16
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 24
Vierte Runde (Theorie)	Seite 33
Vierte Runde (Praxis).....	Seite 47

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 50
Zweite Runde	Seite 56
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 64
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 73
Vierte Runde	Seite 83

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur.....	Seite 96
Lösungen	Seite 111
Praktische Klausur.....	Seite 119

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft	Seite 126
-------------------------------	-----------

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 Saurer Regen

Im Gegensatz zu reinem Wasser mit $\text{pH} = 7$ zeigt Regenwasser durch gelöstes Kohlendioxid leicht saure Reaktion. In vielen Gegenden ist Regenwasser erheblich saurer. Es gibt dafür verschiedene Gründe, manche sind natürlicher Art, manche durch Menschen verursacht. An der Luft werden Schwefeldioxid und Stickstoffmonoxid zu Schwefeltrioxid und Stickstoffdioxid oxidiert, die mit Wasser Schwefelsäure und u.a. Salpetersäure ergeben. Der dadurch entstehende sogenannte „saure Regen“ hat einen durchschnittlichen pH -Wert von 4,5 - es wurden jedoch auch schon so niedrige Werte wie 1,7 gemessen.

Schwefeldioxid kann als zweibasige Säure aufgefasst werden. Die Säurekonstanten bei 25°C sind

$$\text{SO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \quad K_{\text{a1}} = 10^{-1,92} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \quad K_{\text{a2}} = 10^{-7,18} \text{ molL}^{-1}.$$

Die folgenden Fragen beziehen sich auf 25°C .

Die Löslichkeit von Schwefeldioxid beträgt 33,9 L pro 1 L Wasser bei einem Schwefeldioxid-partialdruck von 1 bar (Volumenänderungen durch das Lösen von SO_2 sind zu vernachlässigen).

- Welcher pH -Wert herrscht in einer solchen Lösung?
- Berechnen Sie die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung von Natriumsulfit ($c = 0,010 \text{ molL}^{-1}$)

Das beherrschende Gleichgewicht in einer wässrigen Natriumhydrogensulfitlösung ist



- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante.
- Berechnen Sie mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten aus c) die Konzentration von $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ in einer Lösung von Natriumhydrogensulfit ($c = 0,01 \text{ molL}^{-1}$).

Brom wird bis zum Überschuss zu einer Schwefeldioxidlösung ($c = 0,01 \text{ molL}^{-1}$) zugetropft. Die gesamte Menge Schwefeldioxid wird dabei zu Sulfationen oxidiert. Der Überschuss an Brom wird entfernt.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für diesen Prozess an und berechnen Sie den pH -Wert der entstehenden Lösung. Gehen Sie davon aus, dass bei allen genannten Manipulationen keine Volumenänderung stattfindet. $\text{pK}_\text{a}(\text{HSO}_4^-) = 1,99$.

Aufgaben 1.Runde

Nach einem Vulkanausbruch wird der pH-Wert des Regenwassers mit 3,2 festgestellt. Nehmen Sie an, nur Schwefelsäure bewirke diesen pH-Wert.

f) Berechnen Sie die Gesamtkonzentration von Schwefelsäure.

Aufgabe 1-2 Rauch - Nebel - Qualm?

Unter den unten aufgelisteten Verbindungen befinden sich einige, die an der Luft „rauchen“, z.B. wenn die Gefäße, in denen sie aufbewahrt werden, geöffnet werden:

$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , NH_4Cl , SiCl_4 , TiCl_4 , $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, CCl_4 .

Geben Sie die „rauchenden“ Verbindungen und den Grund für diese Erscheinung an. Schreiben Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen. Woraus besteht der Qualm?

Aufgabe 1-3 Zusammensetzung einer Münze

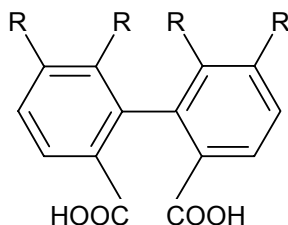
0,2000 g einer Münze, die Aluminium, Kupfer, Nickel und Silber enthält, werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Dabei bilden sich $119,8 \text{ cm}^3$ Wasserstoff ($p = 990 \text{ hPa}$, $\vartheta = 20^\circ\text{C}$).

Der ungelöste Rückstand ($m = 0,0500 \text{ g}$) wird in Salpetersäure vollständig gelöst und nach entsprechender Behandlung elektrolysiert. Zur vollständigen Abscheidung an der Kathode wird dazu bei einem Strom von $0,7 \text{ A}$ und 85%iger Stromausbeute eine Zeit von $219,3 \text{ s}$ benötigt.

- Geben Sie die Reaktionsschemata für alle Auflösungsprozesse an.
- Ermitteln Sie die prozentuale Zusammensetzung der Legierung (Massenprozent).

Aufgabe 1-4

Verbindungen des Typs



$\text{R} = \text{Br}, \text{I}$

kommen in zwei stereoisomeren Formen vor.

Aufgaben 1.Runde

- a) *Begründen Sie die Stereoisomerie der Verbindungen dieses Typs und zeichnen Sie "Bild und Spiegelbild".*

Für R = Iod (Verbindung A) kann man die beiden Stereoisomeren bei Zimmertemperatur getrennt voneinander isolieren.

Für R = Brom (Verbindung B) ist diese Trennung bei Zimmertemperatur nicht möglich.

- b) *Begründen Sie durch Vergleich der beiden Strukturen und durch Vergleich energetischer Größen der Stereoisomerie diese unterschiedliche Erscheinung.*

Aufgabe 1-5

p-Nitrophenol soll in möglichst hoher Ausbeute dargestellt werden.

Zwei Ausgangsstoffe stehen zur Verfügung:

A: Nitrobenzol (Nitrobenzen)

B: Phenol (Hydroxybenzen)

- a) *Formulieren Sie mit Hilfe eines Reaktionsschemas jeweils eine mögliche Methode, wie die Substanzen A und B dargestellt werden können.*
- b) *Welche Ausgangssubstanz würden Sie für die Darstellung von p-Nitrophenol unter den beiden gegebenen wählen? Begründen Sie Ihre Entscheidung.*

p-Nitrophenol ist in basischen Lösungen tief gelb gefärbt. In sauren Lösungen erscheint dagegen p-Nitrophenol blass grün-gelb gefärbt.

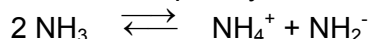
- c) *Erklären Sie die unterschiedlichen Farberscheinungen von p-Nitrophenol in saurer und basischer Lösung.*
- d) *Wofür verwendet man Substanzen, die einen derartigen Effekt wie p-Nitrophenol zeigen? Welchen Vorteil haben viele der verwendeten Substanzen gegenüber p-Nitrophenol (Beispiele)?*

Zweite Runde

Aufgabe 2-1 Flüssiges Ammoniak

Neben Wasser werden in der Chemie häufig andere Lösungsmittel eingesetzt, von denen flüssiges Ammoniak am besten untersucht ist. Ammoniakmoleküle sind ähnlich wie Wassermoleküle polar. Ammoniak kann daher ionische Verbindungen gut lösen.

In flüssigem Ammoniak herrscht das Autoprotolyse-Gleichgewicht:



mit der zugehörigen Konstanten (bei -33°C)

$$K_{\text{Am}} = c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-) = 10^{-30} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Substanzen, welche die Konzentration der NH_4^+ -Ionen erhöhen, können als Säuren betrachtet werden, solche, die die NH_2^- -Ionen-Konzentration erhöhen, als Basen. In Analogie zu wässrigen Lösungen lässt sich auch in flüssigem Ammoniak ein pH-Wert definieren als negativer dekadischer Logarithmus der NH_4^+ -Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c_0} \quad \text{mit } c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- Welchen pH-Wert besitzt reines flüssiges Ammoniak?
- Welche der folgenden Substanzen lassen sich, gelöst in flüssigem Ammoniak, als Säuren oder Basen einstufen:



Begründen Sie Ihre Antworten.

- Stellen Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion von NH_4Cl mit KNH_2 auf. Zu welchem Typ gehört diese Reaktion?

Die Messung des pH-Wertes kann im flüssigen Ammoniak mit Hilfe einer Platin-Wasserstoff-Elektrode erfolgen. Diese besteht aus einem Platindraht, der von gasförmigem Wasserstoff bei konstantem Druck ($p(\text{H}_2) = \text{Standarddruck}$) umspült wird. Für die Aktivität der NH_4^+ -Ionen $a(\text{NH}_4^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wird das Potential der Platin-Wasserstoff-Elektrode konventionsgemäß $E^0 = 0 \text{ V}$ gesetzt. Als Referenzelektrode wird eine $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ -Elektrode mit dem Potential $E^0 = 0,681 \text{ V}$ bei -40°C verwendet.

In einer ammoniakalischen Lösung von Essigsäure der Konzentration $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ergibt die Messung mit der Platin-Wasserstoff-Elektrode bei -40°C die Potentialdifferenz $\Delta E = 0,820 \text{ V}$ gegenüber der Referenzelektrode. Die analoge Messung in einer HCN -Lösung mit der Konzentration $c(\text{HCN}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ergibt $\Delta E = 0,837 \text{ V}$.

- Berechnen Sie den Protolysegrad der beiden Säuren im flüssigen Ammoniak und vergleichen Sie (qualitativ) mit dem Verhalten dieser Verbindungen in wässrigen Lösungen.

Aufgaben 2.Runde

- e) Welchen pH-Wert besitzt eine Lösung von HCN in Ammoniak mit $c(\text{HCN}) = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, der $0,60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ammoniumcyanid hinzugefügt wurden? Benutzen Sie dazu den Wert $pK_a = 3,5$ für die Protolysekonstante von HCN in flüssigem Ammoniak.

Zu den besonders auffälligen Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks gehört die Fähigkeit, Alkali- und Erdalkalimetalle zu lösen. In den entstehenden tiefblauen Lösungen lassen sich neben den Metallkationen auch freie Elektronen nachweisen, die sich in Hohlräumen des Lösungsmittels befinden. Diese Elektronen führen zu einem Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 1500 \text{ nm}$.

- f) Berechnen Sie die mittlere Größe (Kantenlänge) der Hohlräume, indem Sie die Elektronen als „Teilchen im dreidimensionalen Kasten“ betrachten.

Aufgabe 2-2: Reaktionsgeschwindigkeiten

Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse von para-Nitrophenylacetat kann mit Hilfe der UV-Absorption bei 398 nm verfolgt werden, da nur die Verbindungen mit einer Nitrophenylgruppe eine starke (wenn auch unterschiedliche) Absorption bei dieser Wellenlänge aufweisen. Eine Lösung von para-Nitrophenylacetat ($c_0 = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) in einem Phosphat-Puffer wurde bei 25°C der Hydrolyse unterworfen und die Absorbanz (Extinktion) der Lösung aufgezeichnet (Messreihe 1). Die Reaktion wurde mit den gleichen Ausgangssubstanzen bei der Temperatur 30°C wiederholt (Messreihe 2). Für die Messreihe 3 verwendete man bei 25°C einen Phosphat-Puffer, dem $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Imidazol hinzugefügt wurden.

(Beachten Sie, dass die Ausgangskonzentrationen für die Messreihen 2 und 3 nicht angegeben sind!)

Nach Abschluss der Reaktion nahmen die Lösungen konstante Extinktionswerte an, die in der Tabelle mit $t = \infty$ gekennzeichnet sind. Alle Messungen wurden in einer Küvette der Länge

$l = 1 \text{ cm}$ vorgenommen.

Zeit in s	300	600	900	1200	1500	3000	4500	6000	∞
Messreihe 1									
Extinktion	0,152	0,272	0,377	0,469	0,553	0,886	1,100	1,244	1,456
Messreihe 2									
Extinktion	0,307	0,440	0,558	0,664	0,757	1,092	1,278	1,384	1,512
Messreihe 3									
Extinktion	0,750	1,229	1,598	1,886	2,100	2,648	2,798	2,842	2,860

Aufgaben 2.Runde

- Stellen Sie eine abgestimmte Gleichung für die Hydrolyse von *para*-Nitrophenylacetat auf.
- Berechnen Sie den Extinktionskoeffizienten des Reaktionsprodukts bei 398 nm für die Messreihe 1.
- Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante für die Hydrolyse unter den Bedingungen der Messreihe 1. Prüfen Sie dabei auf eine Reaktion 0., 1. und 2. Ordnung. Wie lässt sich die Reaktionsordnung mit der Reaktionsgleichung in Einklang bringen?
- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für die Messreihe 2. Wie groß ist die Aktivierungsenergie der Hydrolyse?
- Welche Rolle kommt Imidazol bei der Messreihe 3 zu? Machen Sie einen Vorschlag für einen Mechanismus, der den Einfluss von Imidazol auf die Hydrolyse von *para*-Nitrophenylacetat erklärt. Gehen Sie dabei davon aus, dass hier dieselben Produkte entstehen und derselbe pH-Wert herrscht wie bei den Versuchen der Messreihen 1 und 2.

Aufgabe 2-3: Metallhydride

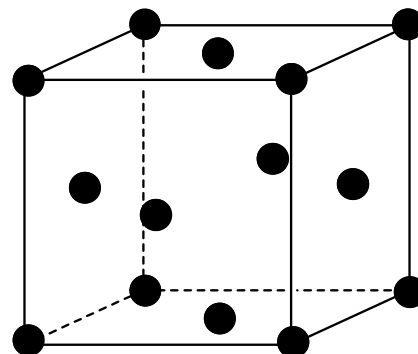
Ein Metall **M** reagiert in einer Wasserstoffatmosphäre unter Bildung des Hydrides **MH_x** ($x =$ natürliche Zahl). 1,000 g **MH_x** reagieren bei 25°C und einem Luftdruck von 99,50 kPa mit Wasser unter Bildung von 3,134 L Wasserstoff.

- Bestimmen Sie das Metall **M**.
- Geben Sie je eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Bildung von **MH_x** und die Zersetzung von **MH_x** in Wasser an.

MH_x kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Kristallpackung (siehe Abbildung 1). Die Kantenlänge der Elementarzelle sei **a**. An den eingezeichneten Positionen befinden sich die Hydridionen, die Ionen **M^{x+}** sind nicht abgebildet.

Abbildung 1:

Kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle.



Aufgaben 2.Runde

In einer Elementarzelle sind **Z** Hydridionen enthalten.

c) Geben Sie die Anzahl **Z** der Hydridionen pro Elementarzelle an.

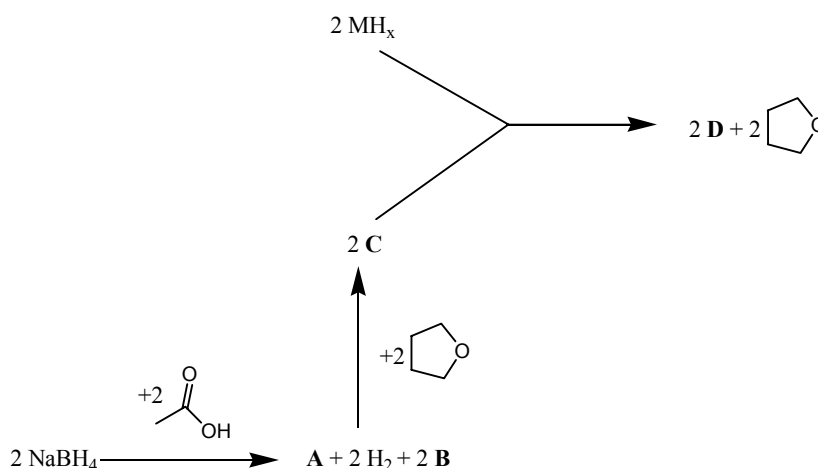
Werden Kristalle von **MH_x** der Luft ausgesetzt, so reagieren die Hydridionen, welche sich an deren Oberfläche befinden, mit der Luftfeuchtigkeit. Es entstehen Kristalle, deren Anionengitter zwar im Inneren aus Hydridionen H^- bestehen, an der Oberfläche jedoch aus Hydroxidionen OH^- .

Eine Probe von **MH_x** (pulverförmig, sehr kleine, gleichgroße würfelförmige Kristalle) wurde kurzzeitig an der Luft gelagert, so dass die Oberfläche (und nur sie) komplett mit OH^- -Ionen besetzt ist. Diese Probe wird als Festkörper ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Im resultierenden Spektrum treten zwei Peaks (für H^- und OH^-) im Verhältnis 150 : 1 auf.

d) Bestimmen Sie die Kantenlänge der untersuchten Kristalle als ein Vielfaches von **a**.

MH_x reagiert zwar sehr heftig mit Wasser, lässt sich aber in Form einer salzartigen Komplexverbindung **D**, die in Wasser unzersetzt löslich ist, stabilisieren.

Zu diesem Zweck wird Natriumborhydrid NaBH_4 in Tetrahydrofuran (THF) mit wasserfreier Essigsäure zu **A** umgesetzt ($M(\text{A}) = 27,67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), wobei noch Wasserstoff und **B** entstehen. **A** reagiert sofort weiter mit Tetrahydrofuran zum Komplex **C**, welcher mit **MH_x** unter Abspaltung von Tetrahydrofuran zu **D** reagiert:

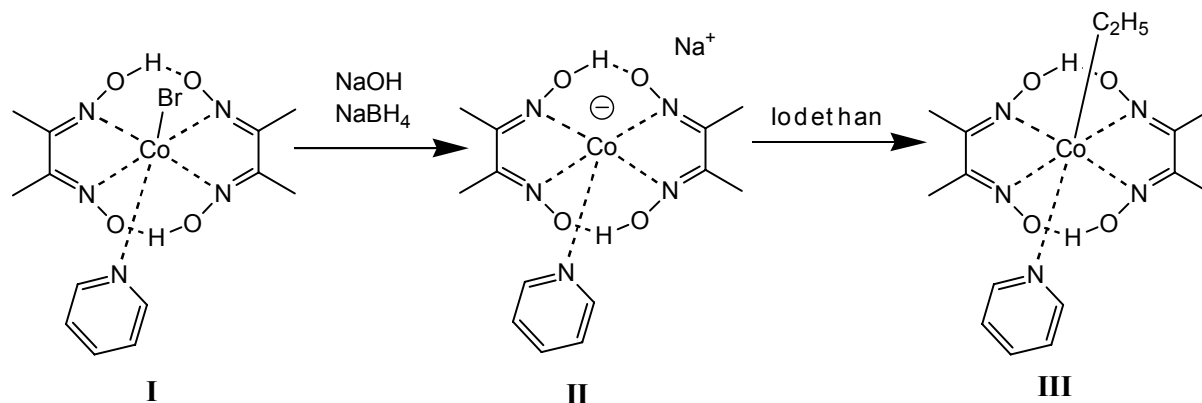


e) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** und **C** an. Begründen Sie den Molekülbau von **A**.

f) Um welche Verbindungen handelt es sich bei **B** und **D**? Geben Sie die räumliche Strukturformel des Anions von **D** an.

Aufgaben 2.Runde

Hydride (z.B. Natriumborhydrid, NaBH_4) kommen bei der Synthese von Komplexverbindungen zum Einsatz:

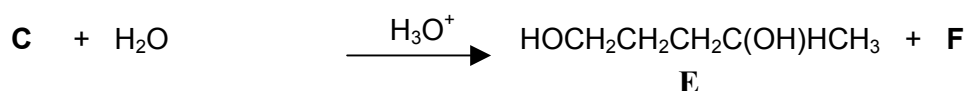
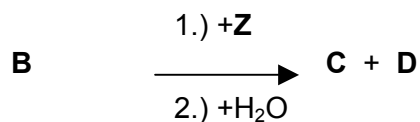
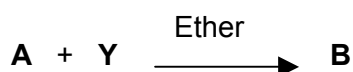
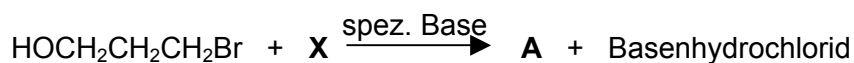


- g) Geben Sie ausgeglichene Reaktionsgleichungen für die Bildung von **II** aus **I** und von **III** aus **II** an.
- h) Geben Sie die Oxidationszahlen der Zentralatome in den Komplexen **II** und **III** an.
- i) Begründen Sie, warum die oktaedrischen Komplexe **I** und **III** diamagnetisch sind.

Aufgabe 2-4: Synthese mit Umwegen

Direkte Synthesen führen zuweilen nicht zum Ziel. „Umwege“ ermöglichen dann das gesuchte Produkt.

Folgende Synthese wird durchgeführt:



Die Summenformel der Verbindung **B** konnte nur teilweise bestimmt werden.

Aufgaben 2.Runde

Sie enthält 6 C-Atome, 15 H-Atome und jeweils ein Mg-, ein Br-, ein O-Atom und ein Atom eines weiteren Elements **Q**.

Die Untersuchung von **F** ergab folgende Ergebnisse:

- **F** enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff nur noch Sauerstoff und das Element **Q**.
- **F** ergibt in der Elementaranalyse 39,94% Kohlenstoff und 11,19% Wasserstoff.
- **F** hat die molare Masse von $M = 90,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- **F** bildet eine dimere Verbindung unter Abspaltung von Wasser. Diese ist an der Luft stabil.

a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B**, **C**, **D** und **F** sowie die dazu gehörigen Reaktionsschemata an.

Welche Reagenzien und Verbindungen **X**, **Y** und **Z** wurden eingesetzt?

b) Begründen Sie die Funktion der Verbindung **X** bei der Synthese.

Aufgabe 2-5: Stereoselektive Reaktionen

Die Verbindung (1S,2S)-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan spaltet in Anwesenheit einer starken Base (z.B. RO^-) Bromwasserstoff ab.

a) Geben Sie in einem Reaktionsschema die räumlichen Strukturen der Ausgangs- und der Endverbindung wieder (siehe Hinweise zur Zeichnung).

Geben Sie den vollständigen Namen (E-Z-Bezeichnung) der Endverbindung an.

b) Begründen Sie mit Hilfe einer Newman-Projektion die räumliche Struktur der entstandenen Verbindung.

c) Begründen Sie, warum die gleiche räumliche Struktur entsteht, wenn als Ausgangsverbindung (1R,2R)-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan unter gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt wird.

In einem weiteren Versuch wird (1S)-1-Brom-1,2-diphenylethan den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Es entsteht **E**.

d) In welcher (welchen) stereoisomer(en) Struktur(en) entsteht **E** bei dieser Reaktion?

Geben Sie die Struktur(en) von **E** an und begründen Sie.

Hinweise zur Zeichnung:

Y-Atome oberhalb (vor)



bzw. unterhalb (hinter)



apierebene.



Auswahlverfahren 3. Runde

Klausur 1 Berlin und Köln 07. März 2005 Aufgaben 3-01 bis 3-10

Klausur 2 Berlin und Köln 12. März 2005 Aufgaben 3-11 bis 3-20

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

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

Viel Erfolg

FORMELN und DATEN

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

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

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

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

$$\Delta U_{\text{Reaktion}} = \Delta H_{\text{Reaktion}} + W \quad (\text{nur Volumenarbeit bei konstantem Druck: } W = - p \cdot \Delta V)$$

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

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

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

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

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

Sonderformen für Metalle

$$c_{\text{Red}} = 1 \text{ mol/L}$$

für Nichtmetalle

$$c_{\text{Ox}} = 1 \text{ mol/L}$$

Geschwindigkeitsgesetze

0.Ordnung

$$c = c_o - k \cdot t$$

1.Ordnung:

$$c = c_o \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

2.Ordnung

$$c^{-1} = k_2 \cdot t + c_o^{-1}$$

Arrhenius Gleichung:

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

mit A

Stoßfaktor, präexponentieller Faktor,

E_a

Aktivierungsenergie

Braggsche Gleichung:

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

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

mit ε Extinktionsfaktor

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

Raoulsches Gesetz für ideale Lösungen (Mischungen):

$$p_A = x_A \cdot p_A^*$$

mit

p_A

Dampfdruck von A in der Mischung

x_A

Molenbruch von A in der Mischung

p_A^*

Dampfdruck der reinen Flüssigkeit A

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

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

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

$$p_o = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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

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

Aufgabe 3-1

(es können auch mehrere Antworten richtig sein)

- a) Die Formel für Natriumwolframat ist Na_2WO_4 , die für Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Wie lautet die Formel für Bleiwolframat?

A	B	C	D
PbWO_4	$\text{Pb}_2(\text{WO}_4)_3$	$\text{Pb}_3(\text{WO}_4)_2$	$\text{Pb}_3(\text{WO}_4)_4$

- b) Die pKs-Werte 1,3 / 2,8 / 4,1 / 4,8 sollen den folgenden Säuren zugeordnet werden:

A) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	B) ClCH_2COOH	C) CH_3COOH	D) Cl_2CHCOOH
--	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

- c) Welches der folgenden Elemente hat im Grundzustand die größte Anzahl ungepaarter Elektronen?

A) Fe	B) V	C) In	D) As	E) Br
-------	------	-------	-------	-------

- d) Die folgende Tabelle enthält die aufeinander folgenden Ionisierungsenergien I_n ($n = 1, \dots, 6$) der Elemente X und Y in kJ/mol.

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
X	590	1146	4941	6485	8142	10519
Y	1086	2352	4619	6221	37820	47260

E und F seien die Oxide von X bzw. Y mit den höchsten Oxidationsstufen von X bzw. Y. E und F reagieren zu einer Verbindung mit der Formel

A) X_2YO_2	B) X_2YO_3	C) XY_2O_3	D) XYO_3	E) X_2YO_4
----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------	----------------------------

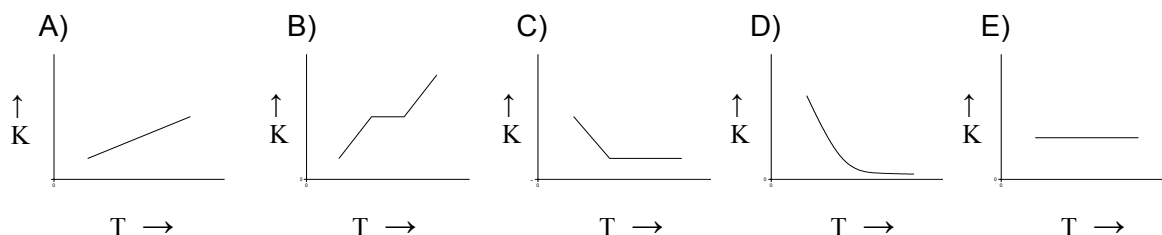
- e) Die Anhydride der Säuren H_3PO_4 , H_2SO_4 , CH_3COOH sind

A)	B)	C)	D)
P_2O_5 , SO_2 , CH_2CO	P_2O_3 , SO_3 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	P_2O_3 , SO_2 , CH_2CO	P_2O_5 , SO_3 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

- f) Bei 60°C findet man in einer wässrigen Lösung einen pH-Wert von 7. Die Lösung ist

A	B	C	D
neutral	basisch	sauer	nicht entscheidbar

- g) Welches der folgenden Diagramme könnte die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Kondensation von Ethanolampf darstellen $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})]$?



Aufgabe 3-2

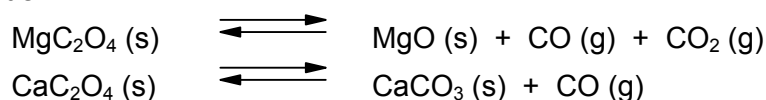
Eine Zahnpasta „mit Fluor“ enthält Natriumfluorophosphat, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, und Natriumfluorid. Eine Zahnpasta habe einen Gesamtfluorgehalt von 0,100 (Massen-%), wobei je 0,050 % aus einer der beiden Verbindungen stamme.

- Berechnen Sie den Massenanteil der beiden Verbindung in der Zahnpasta.
- Geben Sie die Strukturformel des Fluorophosphations mit seiner räumlichen Struktur (Zeichnung) an.
- Geben Sie die räumlichen Anordnungen der folgenden Verbindungen an:
 XeF_4 , XeO_4 , SF_4 , XeF_2 , und SnCl_2 .
 Berücksichtigen Sie dabei das Elektronenabstoßungsmodell von Gillespie (VSEPR).

Aufgabe 3-3 Thermogravimetrie

Thermogravimetrie ist eine analytische Methode, die zur Bestimmung der Zusammensetzung fester Stoffe benutzt werden kann, wenn sich diese beim Erwärmen zersetzen. Die auftretenden Massenunterschiede können Aufschluss über die Zusammensetzung der untersuchten Probe geben.

Eine Mischung von Calciumoxalat und Magnesiumoxalat wird auf 900°C erhitzt. Dabei wird ständig die Masse bestimmt. Es ist bekannt, dass bei 400°C die zwei folgenden Reaktionen stattfinden:



Bei 700°C wird eine dritte Zersetzung beobachtet.

- Geben Sie eine Gleichung dieser dritten Reaktion an.

Bei 500°C betrug die Masse der Probe 3,06 g, bei 900°C 2,03 g.

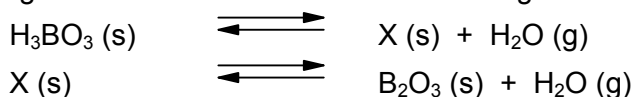
- Berechnen Sie die Zusammensetzung der ursprünglichen Probe vor dem Erhitzen in Massenprozent.

Der die oben angegebene Analyse durchführende Chemiker möchte die Genauigkeit der gravimetrischen Methode testen. Dazu will er mit Hilfe dieser Methode die molare Masse von Kohlenstoff bestimmen und den gefundenen Wert mit dem Literaturwert vergleichen. Er erhitzt 7,30 g aus seiner mit „Calciumoxalat“ gekennzeichneten Vorratsflasche und erhält die folgenden Werte:

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	90	250	500	900
Masse (g)	7,30	6,40	5,00	2,80

- c) Begründen Sie die erste Massendifferenz und berechnen Sie anhand der gegebenen Daten die molare Masse von Kohlenstoff.

Die Gravimetrie führt manchmal auch zur Entdeckung neuer Verbindungen. So ergab sich bei der Thermogravimetrie von Borsäure, H_3BO_3 , die Existenz einer Verbindung X. Die Erwärmung wurde von zwei Massenverlusten begleitet:



(Beachten Sie, dass diese Reaktionsgleichungen nicht abgestimmt sind!)

Ergebnisse der Messung:

Temperatur (°C)	40	100	250
Masse (g)	6,2	4,4	3,5

- d) Bestimmen Sie die Summenformel von X.

Aufgabe 3-4: Gleichgewichte

Um die Zahl n und die Komplexbildungskonstante K_f eines Komplexes $[\text{ML}_n]^{2+}$ zwischen einem Metallion M^{2+} und einem Liganden L wie z.B. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$ zu bestimmen, kann die folgende Methode angewendet werden:

Es wird eine Serie von Lösungen hergestellt, in denen die Summe der Konzentration des Metallions und der Konzentration des Liganden konstant ist, $c(\text{Me}^{2+}) + c(\text{L}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

In einer 1 cm Zelle wird die Absorbanz (Extinktion) dieser Lösungen bei $\lambda = 510 \text{ nm}$ bestimmt. Sowohl M^{2+} als auch L absorbieren bei 510 nm nicht.

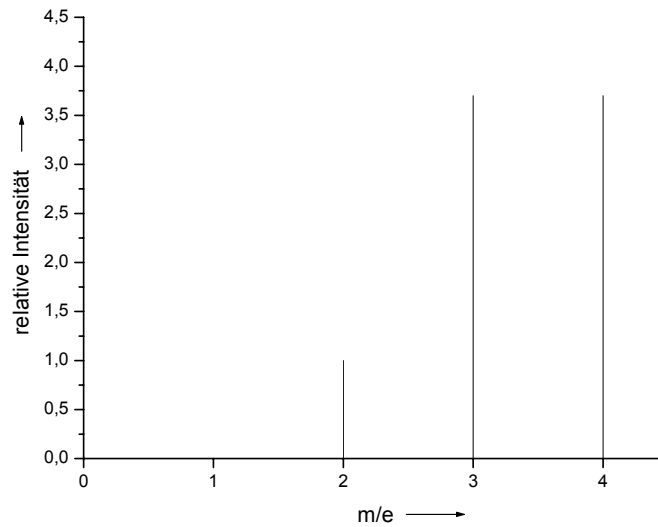
Die Absorbanz (Extinktion) A der Lösungen mit der Molfraktion x_M von M^{2+} beträgt

x_M	A	x_M	A	x_M	A	x_M	A	x_M	A
0,10	0,12	0,20	0,22	0,30	0,28	0,40	0,31	0,50	0,34
0,60	0,32	0,70	0,26	0,80	0,22	0,90	0,12		

- a) Zeichnen Sie die Absorbanz als Funktion von x_M . Bestimmen Sie n und den molaren Extinktionskoeffizienten ε des Komplexes.
- b) Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante.

$V_1 \text{ mL}$ Wasserstoff (H_2) wurden mit einer doppelt so großen Portion ($2 \cdot V_1$) Deuterium (D_2) gemischt. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde von einer Probe ein Massenspektrogramm erstellt:

Aufgaben 3.Runde, Klausur 1



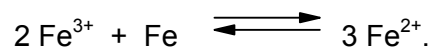
- c) Geben Sie eine Gleichung für die Gleichgewichtsreaktion an.
- d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante.
- e) Geben Sie die Voraussetzungen an, die Sie bei der Auswertung des Diagramms für Ihre Rechnung gemacht haben.

Aufgabe 3-5 Elektrochemie

(Setzen Sie in der gesamten Aufgabe Aktivität und Konzentration gleich)

Gegeben seien die Redoxpotentiale $E^\circ_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, $E^\circ_2(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036 \text{ V}$.

- a) Berechnen Sie daraus die Konstante für die Gleichgewichtsreaktion



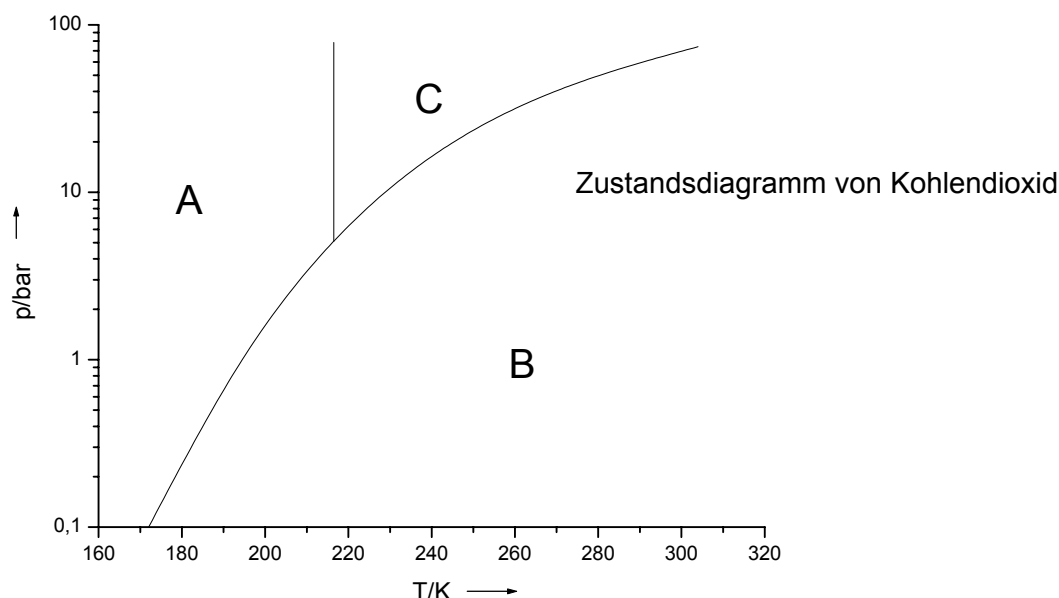
Das Elektrodenpotential der Elektrode $\text{Sb(s)}/\text{Sb}_2\text{O}_3\text{(s)}/\text{OH}^-\text{(aq)}$ hängt von der Aktivität der OH^- -Ionen ab.

- b) Geben Sie die Elektrodenreaktion an.
- c) Wie ändert sich das Elektrodenpotential bei einem Anstieg des pH-Wertes in der Lösung von 12,0 auf 12,7?

Gegeben seien die Redoxpotentiale $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,798 \text{ V}$,
 $E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}/\text{Cl}^-\text{(aq)}) = 0,268 \text{ V}$.

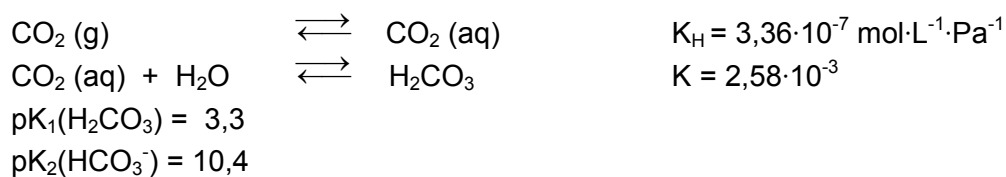
- d) Berechnen Sie die Löslichkeit (in g/L) von Hg_2Cl_2 bei 25°C .

Aufgabe 3-6 Kohlendioxid



- Geben Sie an, welchen Zustand Kohlendioxid in den Gebieten A, B bzw. C annimmt.
 - * Welche Aggregatzustände kann CO_2 bei Normaldruck annehmen?
 - * Auf welchen Druck muss CO_2 mindestens komprimiert werden, damit es flüssig wird?
 - * Auf welche Temperatur muss man CO_2 mindestens abkühlen, damit man es kondensieren kann?
 - * Welche Temperatur hat Trockeneis (CO_2 (s)), wenn es bei normalem Druck im Gleichgewicht mit CO_2 (g) steht?
 - * Ein Feuerlöscher enthält flüssiges CO_2 . Welchem Druck muss dieser bei 20°C mindestens standhalten?
- * Zeichnen Sie auch relevante Linien oder Punkte in das Diagramm des Antwortbogens!
- Die CO_2 -Druckflasche in einem Labor wurde gefüllt mit flüssigem CO_2 angeliefert und dann vielfach benutzt. Wie kann man nach einigem Gebrauch feststellen, wieviel CO_2 noch in ihr enthalten ist?

Natürliches Regenwasser ist leicht sauer, da Kohlendioxid aus der Luft darin gelöst ist. Luft enthält 0,035 % (V/V) CO_2 , der normale Luftdruck beträgt 101,3 kPa. Dazu seien die folgenden Konstanten gegeben:



- Berechnen Sie den pH-Wert von natürlichem Regenwasser.

Aufgabe 3-7 Löslichkeit

Die Löslichkeit von Salzen ist in der Chemie von großer Bedeutung. Sie kann sehr unterschiedlich sein, je nachdem welchen Stoff und welches Lösungsmittel man betrachtet. Außerdem spielen die Versuchsbedingungen wie Temperatur und Druck eine große Rolle. Auch der pH-Wert und Komplexbildungsreaktionen können eine Bedeutung haben.

Eine wässrige Lösung enthält BaCl_2 und SrCl_2 , beide mit der Konzentration $0,01 \text{ mol/L}$. Die Frage ist, ob die beiden Kationen vollständig getrennt werden können, wenn man eine gesättigte Natriumsulfatlösung hinzugibt. Vollständige Trennung wird angenommen, wenn wenigstens 99,9% der Bariumionen als Bariumsulfat ausgefallen sind und Strontiumsulfat mit nicht mehr als 0,1% Bariumsulfat kontaminiert ist.

Löslichkeitsprodukte: $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 3,0 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Niederschlagsbildung an.
- b) Geben Sie die Sulfationenkonzentration an, bei der die Niederschlagsbildung von BaSO_4 beginnt.
- c) Berechnen Sie, ob die Trennung vollständig ist.

Komplexbildung spielt eine Rolle bei der Löslichkeit von Silberchlorid in Ammoniaklösung.

Löslichkeitsprodukt: $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$

Komplexbildungskonstant für den Silber-Ammoniak-Komplex: $K = 1,5 \cdot 10^7$ (Einheiten ausgelassen, um keine Hinweise auf die Lösung von d) zu geben)

- d) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung des Silber-Ammoniak-Komplexes an.
- e) Berechnen Sie die Löslichkeit (in g/L) von Silberchlorid in Wasser.
- f) Berechnen Sie die Löslichkeit (in g/L) von Silberchlorid in einer Ammoniaklösung ($c = 1,0 \text{ mol/L}$) und vergleichen Sie mit der in reinem Wasser löslichen Menge.

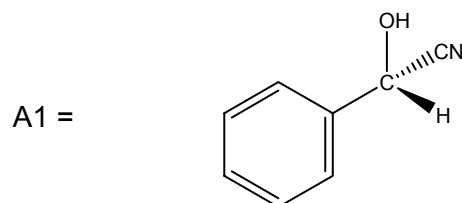
Aufgabe 3-8 Isomere Strukturen

Eine Verbindung hat die Summenformel $\text{BrCl}_2\text{C}_2\text{H}_4$.

- a) Geben Sie die Strukturformeln aller Verbindungen mit obiger Summenformel wieder und bezeichnen Sie diese nach der IUPAC-Nomenklatur (inklusive eventuelle räumliche Anordnungen)
- b) Um welche Art der Isomerie handelt es sich zwischen diesen Verbindungen?

Aufgabe 3-9 Cyanhydrinsynthesen

In eine Lösung von Benzaldehyd (C_7H_6O) und Natriumcyanid wird Schwefelsäure zugetropft. Es entstehen neben Blausäure zwei Verbindungen A1 und A2 mit dem gleichen Schmelzpunkt.



- Geben Sie das Reaktionsschema mit allen räumlichen Strukturen zur Bildung der Verbindungen A1 und A2 wieder.
- Geben Sie einen Reaktionsmechanismus zur Bildung von A1 an und begründen Sie diesen.

Die obige Reaktion wird in der „Zuckerchemie“ angewendet.

- Formulieren Sie eine beliebige D-Pentose (Aldose in Fischer-Projektion in offener Form).

Bei der Umsetzung der Pentose mit Natriumcyanid und Schwefelsäure entstehen nach obiger Reaktion zwei Verbindungen B1 und B2 mit unterschiedlichen Schmelzpunkten.

- Geben Sie das Reaktionsschema für die Bildung von B1 und B2 wieder (formuliert als Fischer-Projektion).
- Um welche Art der Isomerie handelt es sich zwischen B1 und B2?

Aufgabe 3-10 Katalytische Synthese

Die Verbindung 2,2,4-Trimethylpentan wird in großen Mengen aus B (C_4H_8) und C (C_4H_{10}) katalytisch synthetisiert.

Die Verbindung B reagiert (in Gegenwart von Säure) nach der Regel von Markownikow mit sich selbst zu zwei isomeren Alkenen D und E (jeweils C_8H_{16}).

Die Ozonolyse von D und E führt zu vier Verbindungen, unter anderem zu Aceton ($(CH_3)_2CO$) und Formaldehyd (HCHO).

- Geben Sie die Strukturformeln und die Namen der beiden Verbindungen B und C an.
- Geben Sie die Strukturformeln und die Namen der beiden Verbindungen D und E an.
- Um welche Art der Isomerie handelt es sich zwischen D und E?
- Formulieren Sie den Mechanismus der Ozonolyse (alle Zwischenprodukte) - Umsetzung mit O_3 und Zn/H_3O^+ - mit den Verbindungen D und E.

Aufgabe 3-11

(es können auch mehrere Antworten richtig sein)

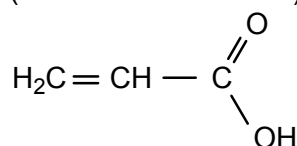
- a) Bei der Analyse einer Lösung mit ausschließlich Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} -Ionen ergibt sich $c(\text{Na}^+) = 1 \text{ mol/L}$, $c(\text{Cl}^-) = 0,2 \text{ mol/L}$. Wie groß ist die Sulfationenkonzentration?

A) 0,8 mol/L	B) 0,5 mol/L	C) 0,4 mol/L	D) 0,3 mol/L	E) 0,2 mol/L
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

- b) Eine Lösung, die gleichzeitig eine schwache Säure und ihre konjugierte Base in gleichen Konzentrationen enthält, ist am besten beschrieben als

A) equivalent	B) dissoziiert	C) protolysiert	D) gepuffert	E) neutralisiert
---------------	----------------	-----------------	--------------	------------------

- c) Welche Hybridisierung der C-Atome (entsprechend der Valence-Bond-Theorie) liegt in dem gezeichneten Molekül vor (von links nach rechts)?



A) sp sp^2 sp	B) sp^2 sp sp^3	C) sp^2 sp^2 sp^2	D) sp^3 sp^2 sp^3	E) sp^3 sp^3 sp^3
--	--	--	--	--

- d) Die Elektronegativitäten der Elemente P, Q, R, S, T (keine Elementsymbole) sei

Element	P	Q	R	S	T
Elektronegativität	0,7	1,1	1,6	2,5	1,7

Welche der Bindungen hat den stärksten ionischen Charakter?

A) P - T	B) P - Q	C) R - S	D) T - S	E) Q - T
----------	----------	----------	----------	----------

- e) HeH^+ - Ionen werden in einem Wasserstoff-Helium-Gemisch bei Elektronenbeschuss gebildet. Welcher der folgenden Zerfallsprozesse hat die kleinste Dissoziationsenergie?

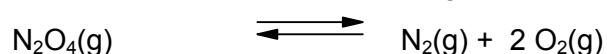
A	B	C	D
$\text{HeH}^+ \longrightarrow \text{He} + \text{H}^+$	$\text{HeH}^+ \longrightarrow \text{He}^+ + \text{H}$	$\text{HeH}^+ \longrightarrow \text{He}^{2+} + \text{H}^-$	A und B

- f) Die Anzahl signifikanter Ziffern in 0,00407 ist

A) 2	B) 3	C) 5	D) 6	E) 407
------	------	------	------	--------

- g) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g})$ K_1
 $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ K_2

Gegeben seien diese beiden Reaktionen mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 . Wie lautet der Term für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



A) $K_1 \cdot K_2$	B) $K_1^2 \cdot K_2$	C) $K_1 \cdot K_2^2$	D) $\frac{1}{K_1 \cdot K_2^2}$	E) $\frac{1}{K_1^2 \cdot K_2}$
--------------------	----------------------	----------------------	--------------------------------	--------------------------------

Aufgabe 3-12 Essigsäure

Gasförmige Essigsäure besteht aus einem Gemisch von monomeren und dimeren Molekülen.

Der Dampfdruck einer unbekannten Menge Essigsäure in einem Gefäß ($V = 500 \text{ mL}$) bei 50°C betrug $5,92 \text{ kPa}$.

Der Dampf wurde kondensiert und die Flüssigkeit mit Bariumhydroxidlösung ($c = 0,0413 \text{ mol/L}$) bis zum Äquivalenzpunkt titriert, Verbrauch $22,60 \text{ mL}$.

- Wie erklären Sie sich die Bildung des Dimeren?*
- Berechnen Sie den Dissoziationsgrad des Dimeren im Gefäß unter den oben genannten Bedingungen.*
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p für die Dissoziationsreaktion unter den oben genannten Bedingungen.*

Aufgabe 3-13 Über Stickstoffverbindungen

Gibt man eine Lösung von $0,560 \text{ g}$ Natriumnitrit in Wasser zu einer Lösung von $0,495 \text{ g}$ Hydroxylammoniumchlorid (HONH_3Cl), entwickelt sich ein farb- und geruchloses Gas.

Nach dem Ende der Reaktion werden $20,0 \text{ mL}$ Kaliumpermanganatlösung ($c = 0,050 \text{ mol/L}$) zur Lösung gegeben. Es wird angesäuert und erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Permanganat mit Natriumoxalat zurücktitriert. Dabei ergibt sich, dass von den ursprünglich zugesetzten $20,0 \text{ mL}$ Permanganatlösung $11,94 \text{ mL}$ (Mittelwert mehrerer Titrationsen) nicht reagiert hatten.

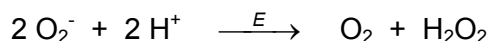
- Berechnen Sie mit Hilfe des in den letzten beiden Abschnitten beschriebenen Versuches, in welchem Stoffmengenverhältnis Natriumnitrit und Hydroxylammoniumchlorid reagieren und geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung der Umsetzung von Natriumnitrit und Hydroxylammoniumchlorid an. Um welches farb- und geruchlose Gas (Name) handelt es sich?*

Wässrige Lösungen von salpetriger Säure sind instabil und zersetzen sich schnell, wenn sie erwärmt werden. Dabei entsteht als gasförmiges Produkt NO .

- Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für diese Reaktion an.*
- Zeichnen Sie Lewisformeln der folgenden Gase: N_2O , NO , N_2O_2 und NO_2 . Welche davon sind Radikale?*

Aufgabe 3-14 Kinetik

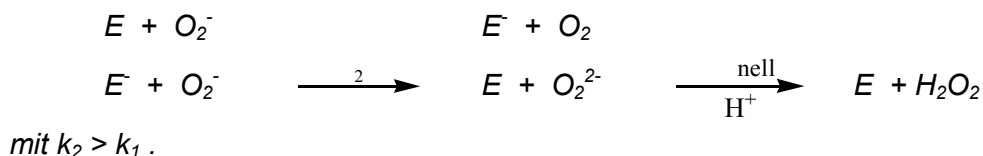
Bei der Oxidation von Nahrung, etwa Glucose, wird Sauerstoff zu Wasser reduziert, aber in geringem Maße auch zu dem Radikal O_2^- . Um dieses hochreaktive, giftige Radikal unschädlich zu machen, gibt es das Enzym Superoxiddismutase SOD, unten mit E bezeichnet, das die folgende Reaktion katalysiert:



In einer Pufferlösung mit pH = 9,1 wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dabei betrug die Anfangskonzentration an SOD jeweils $0,400 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Die Anfangsgeschwindigkeit r_0 der oben aufgeführten Disproportionierungsreaktion wurde bei Zimmertemperatur mit verschiedenen Anfangskonzentrationen der O_2^- -Ionen gemessen:

$c_0(O_2^-)$ in mol/L	$7,69 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
r_0 in mol L ⁻¹ s ⁻¹	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0,100

- Bestimmen Sie die Reaktionsordnung des Geschwindigkeitsgesetzes $r = k \cdot c(O_2^-)^n$.
- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k.
- Der folgende Mechanismus wurde für die Reaktion vorgeschlagen:



Überprüfen Sie, ob dieser Mechanismus mit dem festgestellten Geschwindigkeitsgesetz vereinbar ist. Geben Sie eventuell nötige Annahmen bei Ihren Überlegungen an.

- Berechnen Sie die Konstanten k_1 und k_2 für den Fall, dass $k_2 = 2 \cdot k_1$ ist.

Aufgabe 3-15 Destillation

Gegeben seien die Dampfdrücke von reinem Benzol und m-Xylol bei verschiedenen Temperaturen. Bei einem Druck von 101,3 kPa beträgt die Siedetemperatur von Benzol 353 K, die von m-Xylol 412 K.

T in K	363	373	383	393	403
p_{Benzol}^0 in kPa	135,1	178,0	231,8	297,3	376,1
$p_{\text{m-Xylol}}^0$ in kPa	21,5	30,5	43,1	58,4	78,7

Benzol und m-Xylol bilden Mischungen, die sich praktisch ideal verhalten.

- a) Was versteht man unter einer „idealen Mischung“? Geben Sie zur Beantwortung dieser Frage mindestens zwei Eigenschaften einer idealen Mischung an und dazu die Bedingungen der Moleküle der unterschiedlichen Mischungspartner, die zu diesen Eigenschaften führen.
- b) Zeichnen Sie ein Siedediagramm, das sowohl die Siedekurve (Siedetemperatur als Funktion des Molenbruchs Benzol in der flüssigen Phase) als auch die Kondensationskurve (Kondensationstemperatur als Funktion des Molenbruchs Benzol in der Gasphase) enthält. Geben Sie die dazu nötigen Berechnungen und die Wertetabelle an.

Benutzen Sie für c, d, e das erstellte Siedediagramm und machen Sie ggf. Ihre Lösungen darin deutlich.

Sollten Sie den Aufgabenteil b) nicht lösen können, können Sie sich ein Antwortblatt mit einem ähnlichen Siedediagramm geben lassen und dann die folgenden Aufgabenteile lösen)

- c) Im Siedediagramm ergeben sich mehrere Gebiete. Geben Sie jeweils an, welche Phasen in ihnen vorliegen.

Ein Gemisch aus Benzol und m-Xylol im Massenverhältnis 1 : 1,5 wird auf 388 K erhitzt.

- d) Welche Zusammensetzung haben die miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen (Angabe in Molenbrüchen)?

Im Labor sollen Abfälle eines Lösemittelgemisches aus Benzol und m-Xylol, das bei 395 K siedet, durch Destillation getrennt werden. Dafür steht eine dreistufige Kolonne zur Verfügung.

- e) Mit welcher Reinheit (bezogen auf die Stoffmengen) lässt sich Benzol zurückgewinnen? Nehmen Sie an, die Zusammensetzung des Lösemittelgemisches ändere sich während der Destillation nicht.

Aufgabe 3-16 Festkörper & Oberflächen

Die Bindung von Substanzpartikeln an eine Oberfläche wird Adsorption genannt. Die Substanz selbst ist das Adsorbat, das zugrunde liegende Material ist das Substrat. Das Ausmaß an Adsorption, die Oberflächenbedeckung, wird ausgedrückt als

$$\theta = \frac{\text{Anzahl bedeckter Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl verfügbarer Adsorptionsstellen}}.$$

Es wird prinzipiell zwischen zwei verschiedenen Arten von Adsorption unterschieden:

Bei Physisorption herrschen van der Waals Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, während bei Chemisorption das Adsorbat eine chemische Bindung zur Substratoberfläche ausbildet.

- Geben Sie an, was man allgemein unter „van der Waals Kräften“ versteht. Beschreiben Sie kurz verschiedene Typen.
- Chemisorption ist ein spontan ablaufender Prozess. Bestimmen Sie, ob dieser Prozess exotherm oder endotherm ist und begründen Sie Ihre Angabe.
- Geben Sie an und begründen sie, bei welcher der beiden Adsorptionstypen die Adsorptionsenthalpie absolut betrachtet größer ist.

Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme $\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$ gibt die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ einer monomolekularen Adsorbatschicht vom Druck der damit im dynamischen Gleichgewicht befindlichen gasförmigen Substanz an.

Bei konstantem θ kann mit Hilfe der Steigung m der Funktion $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ die „isosterische Adsorptionsenthalpie“ (= Adsorptionsenthalpie bei konstanter Belegung der Oberfläche) bestimmt werden: $m = \frac{\Delta H_{ads}^0}{R}$.

Der Dampfdruck von N_2 im dynamischen Gleichgewicht mit einer Schicht von N_2 auf Rutil (TiO_2) bei einer konstanten Bedeckung $\theta = 0,1$ variiert wie folgt mit der Temperatur:

T in K	220	240	260	280	300
p in mbar	28	77	170	380	680

- Zeichnen Sie die Funktion (in angemessenem Maßstab, Wertetabelle angeben) und berechnen Sie die isosterische Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads}^0 von N_2 auf Rutil bei $\theta = 0,1$.

Aufgabe 3-17 Verbrennungskalorimetrie

In einem Bombenkalorimeter mit konstantem Volumen werden die folgenden Substanzen verbrannt Naphthalin, Anthracen, Pentamethylbenzol. Zu diesem Zweck wird jeweils eine Masse m dieser Feststoffe mit einem Zünddraht zu einer Tablette verpresst, in eine Kalorimeterbombe mit O_2 -Atmosphäre gehängt und mittels elektrischer Zündung verbrannt.

Die Verbrennung liefert als Stoffe ausschließlich $H_2O_{(l)}$ ($\Delta_f H = -285,9 \text{ kJ/mol}$), $CO_{2(g)}$ ($\Delta_f H = -393,5 \text{ kJ/mol}$), die Verbrennungsprodukte des Zünddrahtes, sowie die (gesamte) Verbrennungswärme Q_c . Der Zünddraht liefert dabei den konstanten Betrag von $Q_c(\text{Draht}) = -30,0 \text{ J}$.

Weitere experimentelle Daten sind in der Tabelle 1 angegeben.

Alle Daten dieser Aufgabe sind auf 25°C bezogen, bei den Rechnungen ist ebenso zu verfahren.

Tabelle 1

Substanz	m/g	Q _c /J
Naphthalin (C ₁₀ H ₈)	0,7002	-28190
Anthracen (C ₁₄ H ₁₀)	0,6653	-26335
Pentamethylbenzol	0,6409	-27910

- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der drei Aromaten.
Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die 3 Verbrennungsreaktionen auf.

- b) Berechnen Sie die molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ der drei Aromaten.

Sollten Sie b) nicht lösen können, nehmen Sie für die weiteren Aufgabenteile

$\Delta_c H(\text{Naphthalin}) = -5100 \text{ kJ/mol}$ (das sind nicht die Werte,
 $\Delta_c H(\text{Anthracen}) = -6950 \text{ kJ/mol}$ die sich in b) durch Rechnung
 $\Delta_c H(\text{Pentamethylbenzol}) = -6400 \text{ kJ/mol}$ ergeben)

- c) Bestimmen Sie die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ dieser Aromaten.

Verbrennungsenthalpien können über sogenannte Inkremente abgeschätzt werden.

Dazu werden die "Verbrennungsenthalpien" $\Delta_c H^i$ der einzelnen Bindungsanteile eines Moleküls addiert. Bei Benzol z.B. liefert das Inkrementsystem (siehe Tabelle 2)

$3 \cdot \Delta_c H^i(\text{C}=\text{C}_{\text{cis}}) + 3 \cdot \Delta_c H^i(\text{C}-\text{C}) + 6 \cdot \Delta_c H^i(\text{C}-\text{H}) + 1 \cdot \Delta_c H^i(\text{sechsgliedriger Ring})$:

$\Delta_c H^i = [-491,5 \cdot 3 - 206,4 \cdot 3 - 226,1 \cdot 6 - 4,2] \text{ kJ/mol} = -3454,5 \text{ kJ/mol}$.

Weiterhin muss die jeweilige Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie des zu untersuchenden Stoffes addiert werden, um $\Delta_c H$ zu erhalten.

Tabelle 2

Bindung	$\Delta_c H^i/\text{kJmol}^{-1}$	Bindung	$\Delta_c H^i/\text{kJmol}^{-1}$
C-H	-226,1	C=C _(4 Reste)	-483,2
C-C	-206,4	sechsgliedriger Ring	-4,2
C=C _(2 H, 2 Reste, cis)	-491,5	Ringverzweigung (1 C-Atom, das gleichzeitig in 2 Ringen liegt)	+7,2
C=C _(1 H, 3 Reste)	-484,4		

Sublimationsenthalpien $\Delta_s H$: Naphthalin 66,5 kJ/mol, Anthracen 93,4 kJ/mol, Pentamethylbenzol 61,1 kJ/mol.

- d) Berechnen Sie die Verbrennungsenthalpien $\Delta_c H$ dieser 3 Aromaten nach dem Inkrementsystem.

Dieses Inkrementsystem berücksichtigt nicht, dass es so etwas wie "Mesomeriestabilisierung" gibt.

- e) *Bestimmen Sie anhand der theoretischen und praktischen Enthalpiewerte für Naphthalin und Anthracen die Mesomeriestabilisierungsenergie pro π -Elektron.*

Neben der Mesomerie liefert auch die "Hyperkonjugation" Stabilisierungsenergie. Unter Hyperkonjugation versteht man die Überlappung einer σ -Bindung (z.B. C-H einer Methylgruppe) mit einem π -Elektronensystem (siehe Abbildung 1).

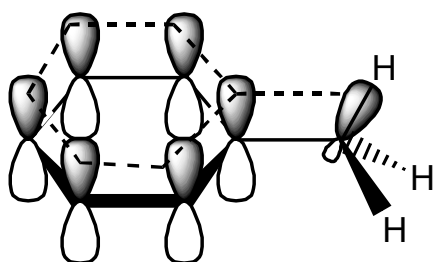


Abbildung 1: Hyperkonjugation der Methylgruppe des Toluol-Moleküls mit dem aromatischen π -Elektronensystem.

- f) *Ermitteln Sie den energetischen Beitrag der Hyperkonjugation pro Methylgruppe am Beispiel von Pentamethylbenzol.*

Aufgabe 3-18 Bestimmung einer unbekannten Verbindung

Verbindung A ist ein weißer fester Stoff. Er enthält nur C-, H- und O-Atome.

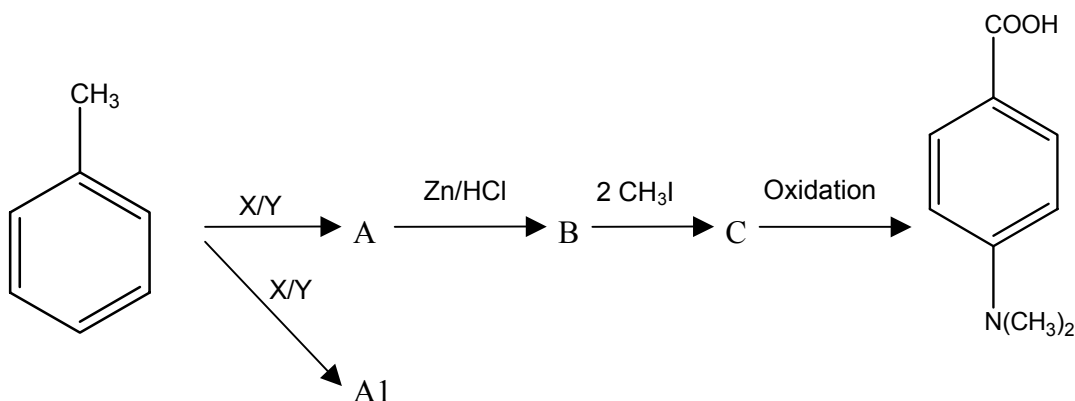
Er hat folgende Eigenschaften:

1. Erhitzen von A mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in alkalischer Lösung führt zu einem roten Niederschlag.
2. Mit Tollens-Reagenz bildet sich ein Silberspiegel.
3. Mit einem Überschuss von Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Säure bildet sich eine flüchtige, optisch inaktive Verbindung B.
4. Werden 60 mg A im Sauerstoffüberschuss verbrannt, entstehen 44,8 ml eines Gases C (gemessen bei Normalbedingungen) mit einer molaren Masse von 44 g/mol und 0,036 mL einer Flüssigkeit D der Dichte 1 g/cm³.
5. Die Flüssigkeit D reagiert mit B (in Gegenwart von Spuren H^+) zu einem Gas E. Das Gas löst sich in Wasser. Die Lösung wird vielfältig in der Medizin benutzt. E kann sich wieder in A umwandeln.
6. Aus weiteren Messungen ist bekannt, dass 0,036 g der Flüssigkeit D die gleiche Anzahl an Sauerstoffatomen enthalten wie 60 mg der Verbindung A.

- a) Bestimmen Sie die Strukturformeln der Verbindungen A, B, C, D und E und bezeichnen Sie diese Verbindungen.
- b) Geben Sie nachfolgende Reaktionen als abgestimmte Reaktionsgleichungen an:
1. Erhitzen von A mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (in NaOH -Lösung).
 2. Bildung von B durch Umsetzung von A mit Methanol.
 3. Verbrennung von A zu den Verbindungen C und D.
 4. Bildung von A aus E.

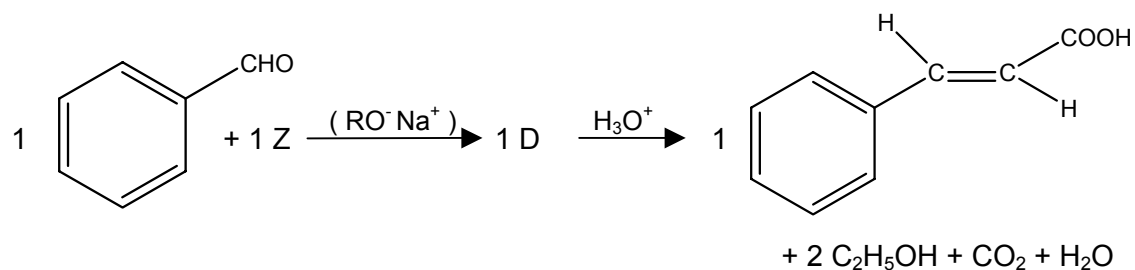
Aufgabe 3-19 Synthese an Kern und Seitenketten von Aromaten

A. Die folgende Synthese wurde ausgeführt:



- a) Bestimmen sie die Verbindungen A, B, und C sowie X und Y.
Die Verbindung A1 entsteht neben A. Geben Sie die Formel von A1 an.

B. Die folgende Synthese wurde ausgeführt:



- b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen Z und D und den Reaktionsmechanismus zur Bildung von D aus Z an.

Aufgabe 3-20 Stereoselektive Reaktionen

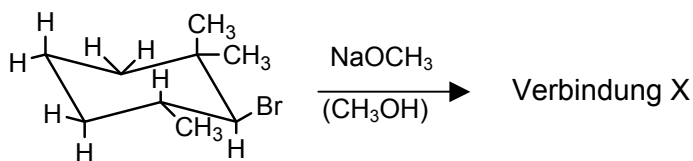
Setzt man ein Halogenalkan (z.B. Bromethan) mit Hydroxidionen (OH^-) oder Methoxidionen (CH_3O^-) um, so wird das Halogen durch die Hydroxyl- oder Methoxy-Gruppe ersetzt.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Bromethan mit Natriummethoxid in Methanol. Wie heißt das Produkt?

Die Verbindung (S)-2-Brombutan wird mit Hydroxidionen (Reagenz: HO^-) umgesetzt.

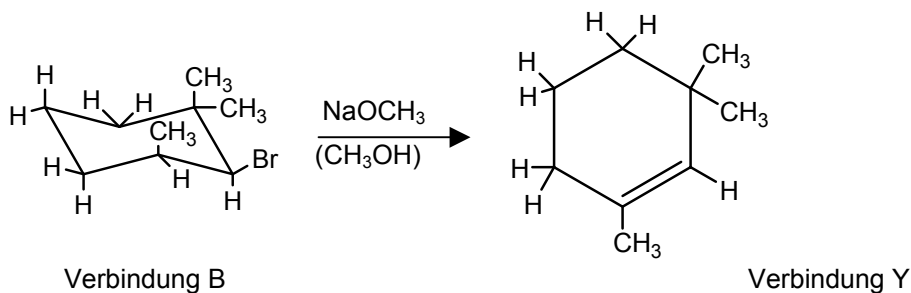
- b) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion.
Beachten Sie dabei die räumliche Anordnung der Substituenten im Edukt und im Produkt.
Geben Sie den vollständigen Namen (R- u. S-Nomenklatur) des Produktes an.

- c) Geben Sie die räumliche Anordnung der Substituenten der Verbindung X in nachfolgender Reaktion wieder:



Verbindung A

Verbindung B führt unter gleichen Reaktionsbedingungen hauptsächlich zu einem anderen Produkt Y.



Verbindung B

Verbindung Y

- d) Wie bezeichnet man die Isomerie zwischen A und B?
- e) Um welche allgemeine Reaktion handelt es sich bei der Bildung des Produktes Y?
Geben Sie eine Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von A und B.
Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus zur Bildung von Verbindung Y aus Verbindung B.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1 Gleichgewichte

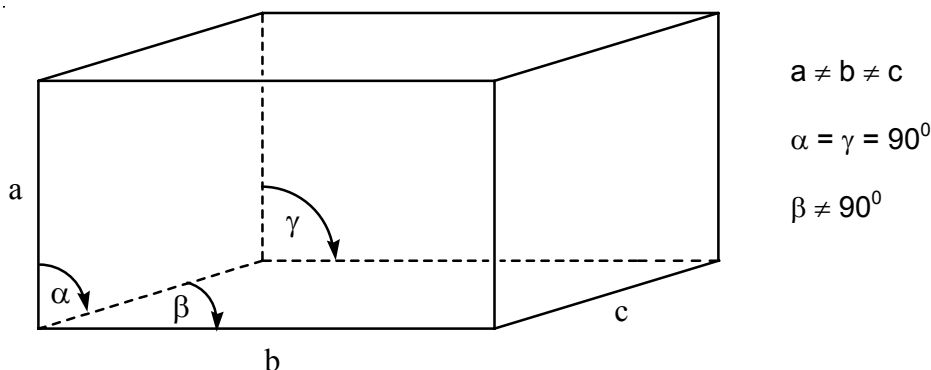
Halogene bilden eine Reihe von Interhalogenverbindungen, die alle mehr oder weniger beständig sind. Eine dieser Verbindungen ist Bromchlorid (BrCl), das bei 500°C in die Elemente zerfällt. Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei dieser Temperatur $K_c = 32$, bezogen auf den Zerfall von 2 mol BrCl .

Betrachten Sie nun ein System mit $c(\text{BrCl}) = c(\text{Br}_2) = c(\text{Cl}_2) = 0,25 \text{ mol/L}$.

- Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für den Zerfall an.
- Zeigen Sie rechnerisch, dass sich das oben angegebene Gemisch nicht im Gleichgewicht befindet.
- In Richtung welcher Stoffe wird das Gemisch reagieren?
- Wie groß ist K_p für diese Reaktion?
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen aller Stoffe, wenn Sie von dem oben angegebenen Gemisch ausgehen.
- Bestimmen Sie die molare freie Reaktionsenthalpie für die Reaktion bei den gegebenen Startbedingungen.

Aufgabe 4-2

Paragonit, $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, kristallisiert im monoklinen System. Das Bild einer monoklinen Elementarzelle sieht so aus:



Für Paragonit ergab die Röntgenstrukturanalyse

$$a = 5,13 \text{ \AA} \quad b = 8,89 \text{ \AA} \quad c = 19,00 \text{ \AA} \quad \beta = 95,00^\circ. \quad [1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}]$$

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Die Größen a , b und c sind tatsächliche Längen zwischen verschiedenen symmetrieäquivalenten parallelen Ebenen von Anionen und/oder Kationen im Kristall.

Die Röntgenquelle emittiert Strahlung der Wellenlänge $1,54 \text{ \AA}$.

Die Dichte von Paragonit beträgt $\rho = 2,90 \text{ g/cm}^3$.

- Unter welchem Winkel tritt für den Ebenenabstand a ($5,13 \text{ \AA}$) Beugung 1. Ordnung auf?*
- Leiten Sie eine Formel für das Volumen der monoklinen Zelle als Funktion der Größen a , b , c und β ab.*
- Berechnen Sie unter Verwendung der obigen Daten die Anzahl der Aluminiumatome (bzw. -ionen) in einer Elementarzelle von Paragonit.*

Aufgabe 4-3 Gase

Stellen Sie sich vor, Sie seien in einem Labor mit Standardausrüstung: Ausrüstung zum Erhitzen, Bechergläser, Reagenzgläser usw., demineralisiertes (destilliertes) Wasser und acht Chemikalien. Sechs davon liegen fest: KOH, HCl (30%), KMnO_4 , S, Zn und Cu. Das 7. und 8. Reagenz können Sie sich selbst aussuchen. Es muss sich dabei um reine feste oder flüssige Substanzen handeln, keine Mischungen.

Zeigen Sie, wie man daraus möglichst viele (mindestens 8) gasförmige Stoffe herstellen kann. Schreiben Sie dazu die chemischen Gleichungen der Reaktionen auf.

Hinweise:

- Wenn Erhitzen nötig ist, schreiben Sie es bitte ausdrücklich hin ($\xrightarrow{\Delta H}$).
- Es muss sich dabei nicht um einstufige Reaktionen handeln, die Gasbildung kann auch nach mehreren Reaktionsschritten erfolgen.
- Elektrolysen sind nicht zulässig, ebenso wenig können Teile der Ausrüstung (Glas, metallische oder hölzerne Gegenstände) als Reaktionspartner benutzt werden.
- Die gefundenen Stoffe sollen bei 25°C und Standarddruck gasförmig sein.
- Für Gasgemische gibt es allerdings keine Punkte, es sei denn, Sie geben einen Weg zur Trennung an.

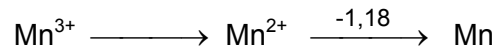
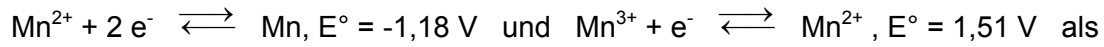
Aufgabe 4-4 Potentiale

Alle Angaben dieser Aufgabe beziehen sich auf $T = 298,15 \text{ K}$.

Einige Elemente können mehrere Verbindungen bilden, in denen sie in unterschiedlichen Oxidationsstufen N vorliegen. So treten bei Mangan die Oxidationsstufen $N = 0$ bis $N = 7$ auf.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

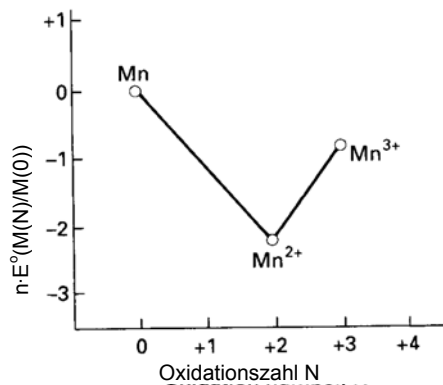
Die Standardpotentiale können dann in einem Pfeildiagramm dargestellt werden, z.B.



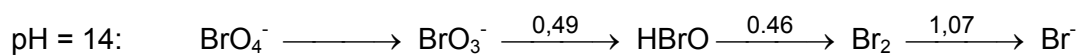
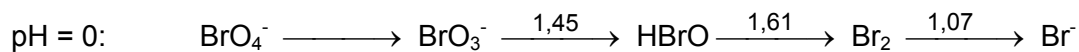
Diese Größen können auch in einem „Frostdiagramm“ dargestellt werden, in dem $n \cdot E^\circ$ des Paares $\text{X(N)}/\text{X(0)}$ als Funktion der Oxidationszahl N aufgetragen werden.

N : Oxidationszahl n : Zahl der übertragenen Elektronen

Frostdiagramm für das obige Beispiel:



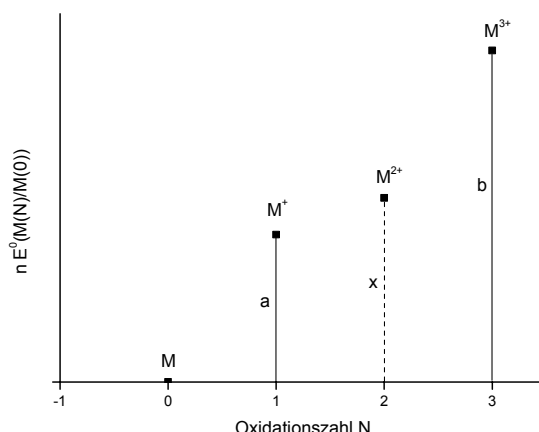
Für verschiedene Bromverbindungen gilt:



- Berechnen Sie die Standardpotentiale des Bromat/Brom-Redoxpaares in saurer und alkalischer Lösung. Erklären Sie, warum diese Werte bei unterschiedlichen pH-Werten unterschiedlich sind im Gegensatz zum Standardpotential des Brom/Bromid-Redoxpaares. Benutzen Sie hierzu Reaktionsgleichungen.
- Erstellen Sie ein Frostdiagramm für die Bromverbindungen bei $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 14$ (beide zusammen in ein Achsenkreuz).
- Geben Sie an, wie das Standardpotential für die Umwandlung X(N) in das Element X(0) mit der freien Reaktionsenthalpie (ΔG°) zusammenhängt.

Gegeben sei das folgende Frostdiagramm:

Aufgaben 4.Runde (Theorie)



Die Größen a und b seien fest, x ist nicht festgelegt.

- d) *Leiten Sie ab, welche Bedingung x erfüllen muss, damit eine Disproportionierung von M^{2+} in M^+ und M^{3+} erfolgen kann.*

Geben Sie an, was passiert, wenn x diese Bedingung nicht erfüllt.

Zeigen Sie, wie man diese unterschiedlichen Reaktionen bequem aus dem Frostdiagramm ablesen kann.

- e) *Beurteilen Sie die Stabilität von Brom in saurer bzw. basischer Lösung bezüglich einer Disproportionierung.*

Geben Sie im alkalischen Bereich je ein Beispiel für Disproportionierung und für Komproportionierung dreier benachbarter Spezies an (Reaktionsgleichungen).

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Disproportionierung.

Aufgabe 4-5 Supraleiter

Supraleiter auf der Basis von Lanthancuprat (La_2CuO_4) haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{La}_x\text{M}_{2-x}\text{CuO}_4$. In dieser Aufgabe ist $M = \text{Ba}$, Barium.

Für die folgenden analytischen Untersuchungen zur Bestimmung von x werden Maßlösungen von Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (Ethylendiamintetraacetat) benötigt.

Zur Herstellung einer 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung werden 2,450 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gelöst, einige Zeit stehen gelassen und dann auf 1,000 L aufgefüllt.

Zur genauen Titerbestimmung werden 0,108 g Kaliumiodat (KIO_3) in Wasser gelöst. Nach Zugabe einer Auflösung von 1 g Kaliumiodid wird leicht angesäuert und auf 500 mL aufgefüllt. 25 mL der so erhaltenen Lösung werden mit der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung titriert.

Verbrauch: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Lösung}) = 15,95 \text{ mL}$ (Mittelwert mehrerer Bestimmungen).

- a) *Geben Sie die Gleichungen der ablaufenden Reaktionen an und berechnen Sie die genaue Konzentration der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung.*

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

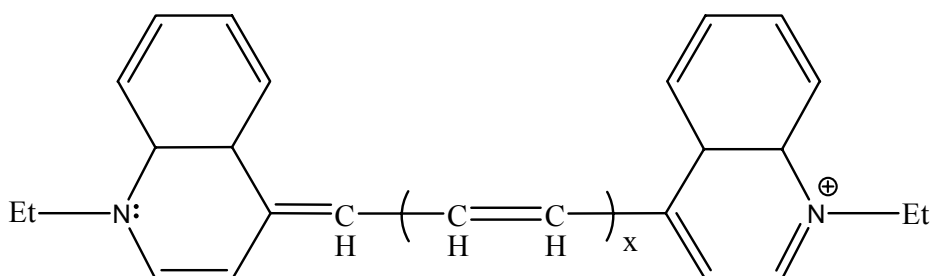
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ - Lösungen werden durch Auflösen einer genau gewogenen Masse $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ hergestellt.

- b) Zeichnen Sie die Strukturformel des EDTA - Anions und geben Sie an, wie viele Koordinationsstellen dieses Anion aufweist.
- c) Skizzieren Sie die räumliche Struktur eines EDTA - Metallkomplexes. Geben Sie begründet an, ob Isomere existieren, wenn ja, welche.

Zur Analyse wird eine Portion Supraleiter gelöst und die Lösung auf genau 250 mL aufgefüllt (Stammlösung). Damit werden zwei Bestimmungen durchgeführt:

- 25 mL der Stammlösung werden auf $\text{pH} = 6$ eingestellt und mit $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ - Lösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) titriert.
Verbrauch: 11,76 mL (Mittelwert).
(Hinweis: Bariumionen reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit EDTA.)
 - 25 mL der Stammlösung werden in einen Maßkolben überführt und auf 100 mL aufgefüllt.
Davon werden 25 mL genommen und 10 mL NaI - Lösung zugefügt. Danach wird mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Lösung ($c = 0,010 \text{ mol/L}$, nicht der in Aufgabenteil a) ermittelte Wert) titriert.
Verbrauch: 10,50 mL (Mittelwert).
Hinweis: La^{3+} reagiert nicht unter diesen Bedingungen.
- d) Geben Sie abgestimmte Gleichungen der bei 1. und 2. ablaufenden Reaktionen an.
- e) Berechnen Sie die Masse Kupfer und die Masse Lanthan in der Stammlösung.
- f) Berechnen Sie den Koeffizienten x in der Formel $\text{La}_x\text{Ba}_{2-x}\text{CuO}_4$.

Aufgabe 4-6 Elektronen im eindimensionalen Kasten



Die Moleküle der Polymethinfarbstoffe obiger Serie mit $x = 0, 1, 2, \dots$ enthalten ein konjugiertes π -Elektronensystem. Die Absorptionsspektren dieser Farbstoffe hängen von den Elektronenübergängen im π -Elektronensystem ab. Die Elektronenzustände werden allgemein

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

beschrieben durch das einfache Modell eines eindimensionalen Kastens mit undurchdringlichen Wänden, in dem sich die π -Elektronen bewegen. Die Energie der Elektronen in diesem

Modell ist gegeben durch
$$E_n = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$$

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancksche Konstante)

$n = 1, 2, 3, \dots$ (Quantenzahl)

$m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (Masse eines Elektrons)

L ist die Kastenlänge, hier die Länge zwischen den Stickstoffatomen:

$$L = b \cdot l + \gamma$$

b = Anzahl der Bindungen in der Kette zwischen den Stickstoffatomen

l = durchschnittliche Bindungslänge im konjugierten System

γ = empirischer Parameter für die Ausdehnung des π -Elektronensystems jenseits der begrenzenden Stickstoffatome

l und γ werden in der Serie der Farbstoffe als Konstanten betrachtet.

- Bestimmen Sie bei gegebenem x die Anzahl der π -Elektronen im konjugierten System zwischen den Stickstoffatomen, die Anzahl b der Bindungen und die Zahl N der im Grundzustand der Elektronen besetzten Orbitale in diesem System.
- Die größte Wellenlänge $\lambda_{\max}$ im Spektrum wird bestimmt durch den Elektronenübergang vom höchsten besetzten (HOMO) in das niedrigste unbesetzte (LUMO) Orbital. Geben Sie bei gegebenem x eine Gleichung an für $\lambda_{\max}$ in Abhängigkeit von l und γ .
- Für die ersten zwei Farbstoffe der Serie beträgt die maximale Wellenlänge $\lambda_{\max} = 592,2 \text{ nm}$ beziehungsweise $\lambda_{\max} = 706,0 \text{ nm}$. Berechnen Sie l und γ .
- Einer dieser Farbstoffe hat eine Absorptionsbande bei der Wellenlänge $\lambda = 440,9 \text{ nm}$ im sichtbaren Spektrum. Zeigen Sie, dass hier $x = 3$ ist und der Elektronenübergang vom HOMO nicht auf das LUMO, sondern auf das nächsthöhere Energieniveau erfolgt.

Aufgabe 4-7 Massenspektrometrie

(In dieser Aufgabe wird von einem niedrig auflösenden Spektrometer ausgegangen. Außerdem werden nur Peaks mit $z = 1$ betrachtet, also $m/z = m$.)

Auch bei einem Spektrometer niedriger Auflösung erzeugt ein Ionenfragment mehrere benachbarte Peaks verschiedener nominaler Masse auf Grund unterschiedlicher Isotope beteiligter Atome. So können für das Ion CH_3^+ Fragmente von der Massenzahl $M = 15$ ($^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$) bis zur Massenzahl $M + 4 = 19$ ($^{13}\text{C}^2\text{H}_3^+$) Peaks erzeugt werden.

Natürlich vorkommendes Silizium besteht aus den 3 stabilen Isotopen ^{28}Si , ^{29}Si und ^{30}Si , Chlor aus ^{35}Cl und ^{37}Cl .

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- a) Geben Sie an, wie viele Linien Sie für das Fragment SiCl_2^+ erwarten und begründen Sie kurz.

Die relative Intensität dieser „Isotopenpeaks“ hängt von der natürlichen Isotopenverteilung der beteiligten Elemente ab. Beispiele dafür finden Sie in der folgenden Tabelle.

Element	% natürl. Vorkom.	Element	% natürl. Vorkom.	Element	% natürl. Vorkom.	Element	% natürl. Vorkom.
^{12}C	98,90	^1H	99,985	^{35}Cl	75,77	^{16}O	99,762
^{13}C	1,10	^2H	0,015	^{37}Cl	24,23	^{17}O	0,038
^{10}B	19,90	^{14}N	99,634			^{18}O	0,200
^{11}B	80,10	^{15}N	0,366				

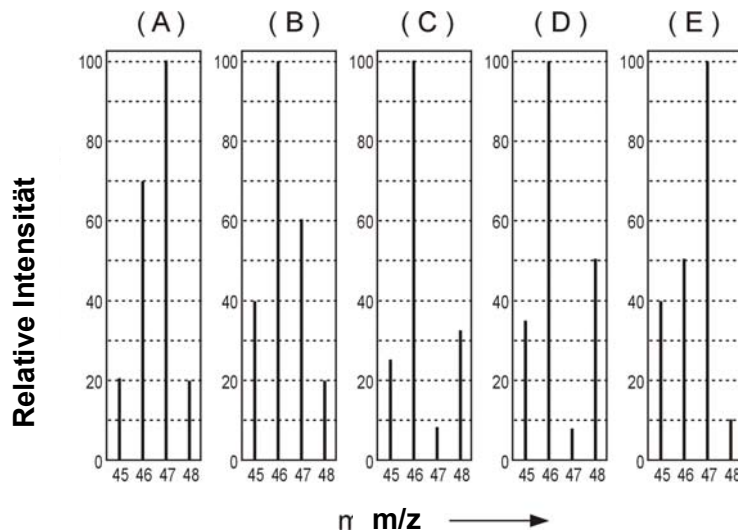
Wegen des unterschiedlichen Vorkommens ist deshalb bei dem eingangs erwähnten Fragment CH_3^+ bei $M = 15$ der intensivste Peak (entsprechend $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^+$), der nächste viel kleinere Peak entsteht bei $M+1 = 16$, erzeugt durch $^{13}\text{C}^1\text{H}_3^+$ und $^{12}\text{C}^1\text{H}_2^2\text{H}^+$. Der Peak $M+4$ ($^{13}\text{C}^2\text{H}_3^+$) hat praktisch die Intensität 0 entsprechend der geringen Wahrscheinlichkeit.

Die relative Intensität eines Peaks errechnet sich aus den Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens der enthaltenen Elemente.

- b) Berechnen Sie die relativen Intensitäten für $M = 49$ und für $M+1$ des Fragments CH_2Cl^+ .

Der intensivste Peak wird Basispeak genannt und die relativen Intensitäten der anderen Peaks werden allgemein in Prozenten des Basispeaks angegeben (Basispeak = 100%).

- c) Geben Sie den Basispeak aus Aufgabenteil b) an und berechnen Sie die andere Intensität in % des Basispeaks.
- d) Welches der folgenden Muster von Spektren (A bis E) entspricht dem Fragment BCl^+ ? Begründen Sie Ihre Entscheidung.



Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Die folgenden Fragmente N_2^+ , CO^+ , CH_2N^+ haben nominal die Masse $M = 28$. In einem niedrig auflösenden Spektrometer können Sie anhand dieses Peaks nicht unterschieden werden. Es ist jedoch möglich, mit Hilfe des $M+1$ - Peaks eine Entscheidung zu treffen.

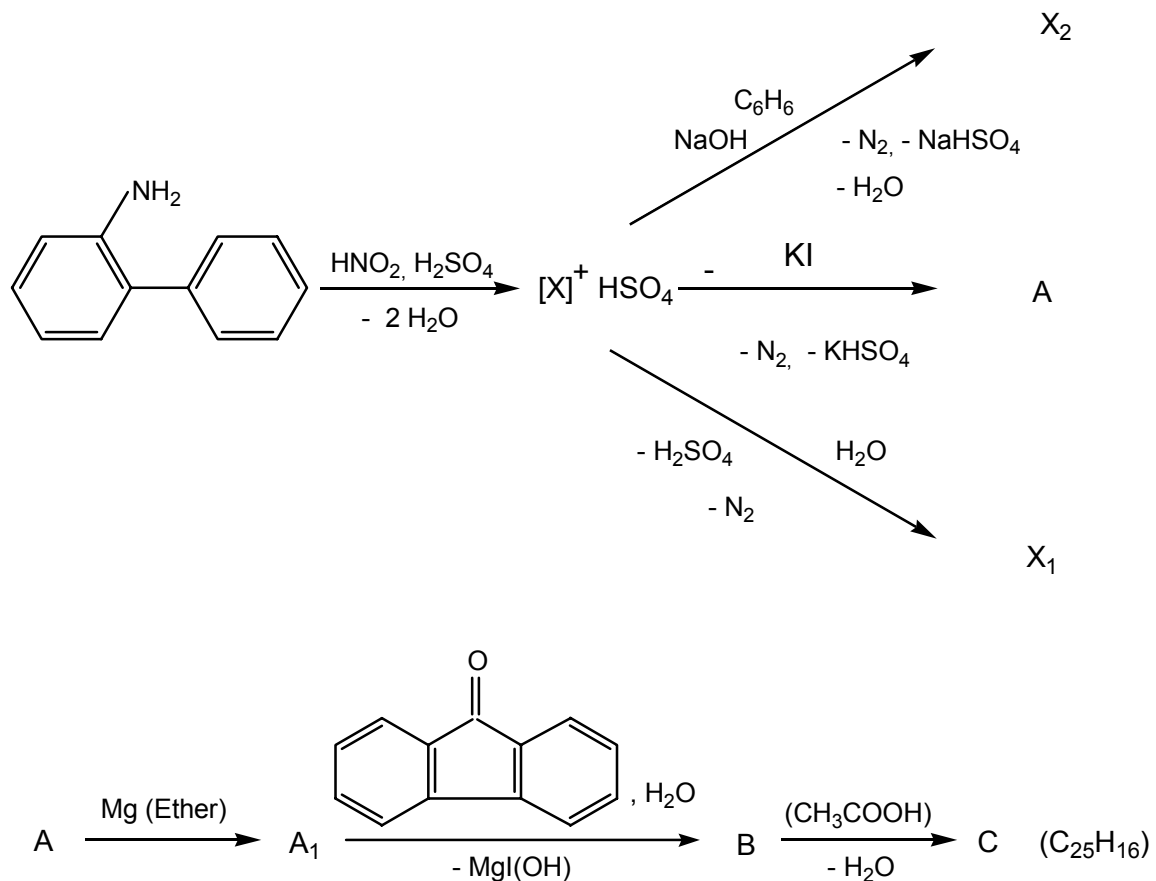
- e) Geben Sie an, welches Fragment oder welche Fragmente vorliegen könnten, wenn der $M+1$ - Peak die relative Intensität von 1,15% des Basispeaks hat.

Aufgabe 4-8

Die nachfolgenden Reaktionsschemata sind zu ergänzen, indem Sie die fehlenden Produkte X , X_1 , X_2 , A , A_1 , B und C als Strukturformeln angeben.

Beachten Sie, dass in den Reaktionsschemata die angegebenen und entstehenden Stoffe stöchiometrisch ausbalanciert wurden.

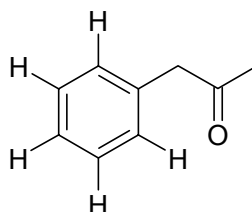
In Klammern (): Angabe des Lösungsmittels.



Aufgabe 4-9

Als Referenzspektrum dient die nachfolgende Verbindung:

(Referenzspektrum I, Seite 42)



a) Ordnen Sie die Protonen der obigen Verbindung den entsprechenden Peaks zu.

Erläuterungen zu den Spektren:

Aufgetragen ist die chemische Verschiebung δ (x-Achse) gegenüber der Intensität (y-Achse) sowie die Integrationskurve über die jeweils wirksame Anzahl der Protonen im Peak (gestufte Linie).

Hinweis: Auf Wunsch kann die Lösung von a) – eine Zuordnung der Protonen zum Spektrum – unter Verlust der Punkte für a) zur Verfügung gestellt werden.

Gegeben ist ein monomerer, primärer aromatischer Alkohol A (Spektrum II, Seite 43), der in Lösung mit Kaliumdichromat (in Schwefelsäure) zu Verbindung B reagiert.

b) Geben Sie die Strukturformeln und Namen der Verbindungen A und B wieder.

Eine weitere Verbindung C ist ein aliphatisches, gesättigtes Monoketon. (Spektrum III, Seite 44).

Falls Sie die genaue Struktur des Ketons nicht festlegen können, benutzen Sie eine allgemeine Struktur eines aliphatischen Ketons.

c) Geben Sie die Strukturformel und den Namen der Verbindung C wieder.

Verbindung C existiert in zwei weiteren tautomeren Formen (C1 und C2).

d) Geben Sie die beiden tautomeren Formen C1 und C2 als Strukturformel an.

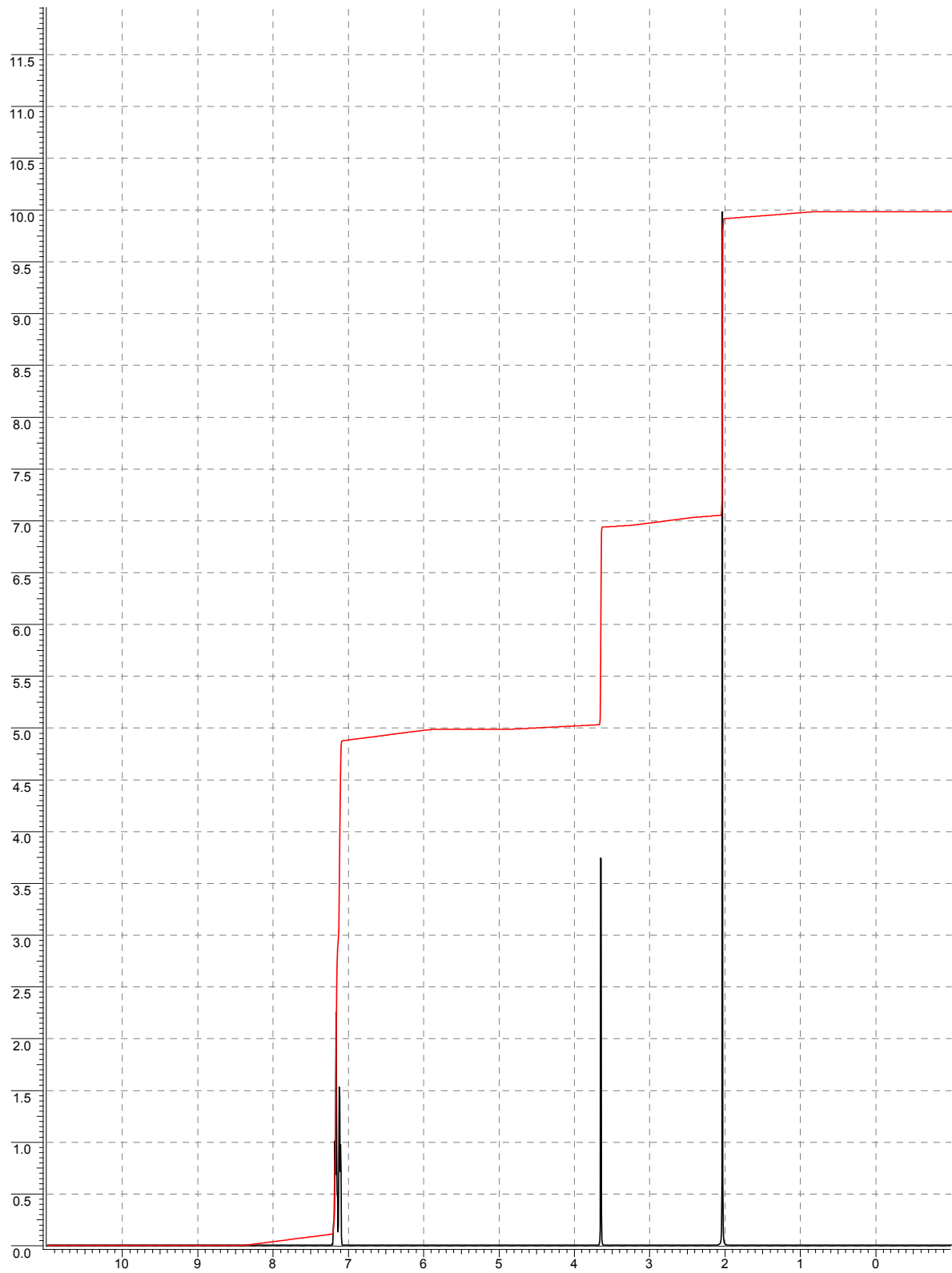
Im nächsten Schritt wird Verbindung C mit B in Gegenwart von Natriumethanolat zur Reaktion gebracht. Es entstehen über die beiden tautomeren Formen von C zwei Kondensationsprodukte D und E unter Abspaltung von Wasser.

e) Geben Sie die Strukturformeln von D und E wieder.

f) Ordnen Sie einer der Verbindungen D und E das gegebene Spektrum (Spektrum IV) zu. Begründen Sie Ihre Wahl mit Hilfe des Spektrums.

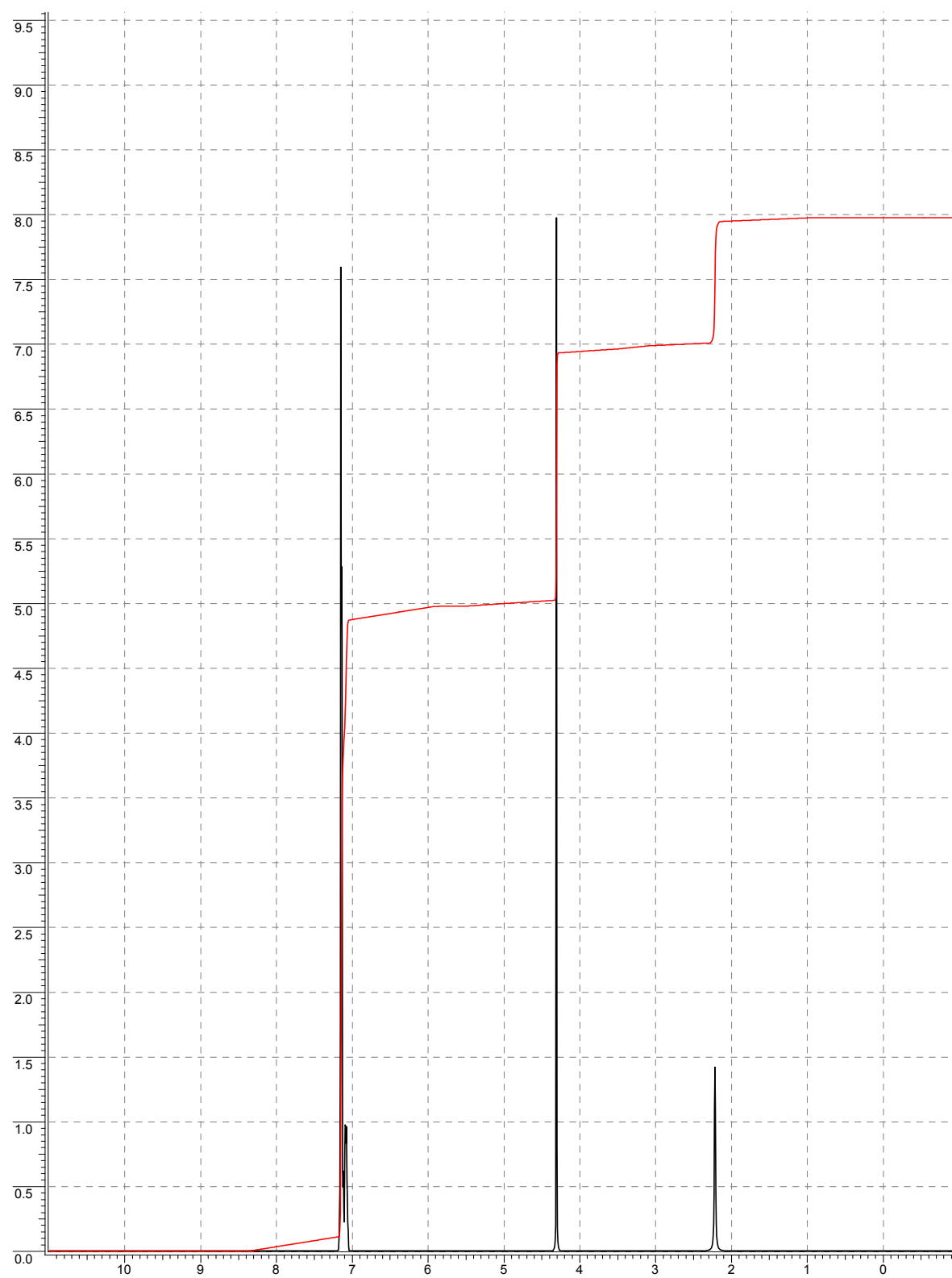
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Referenzspektrum I



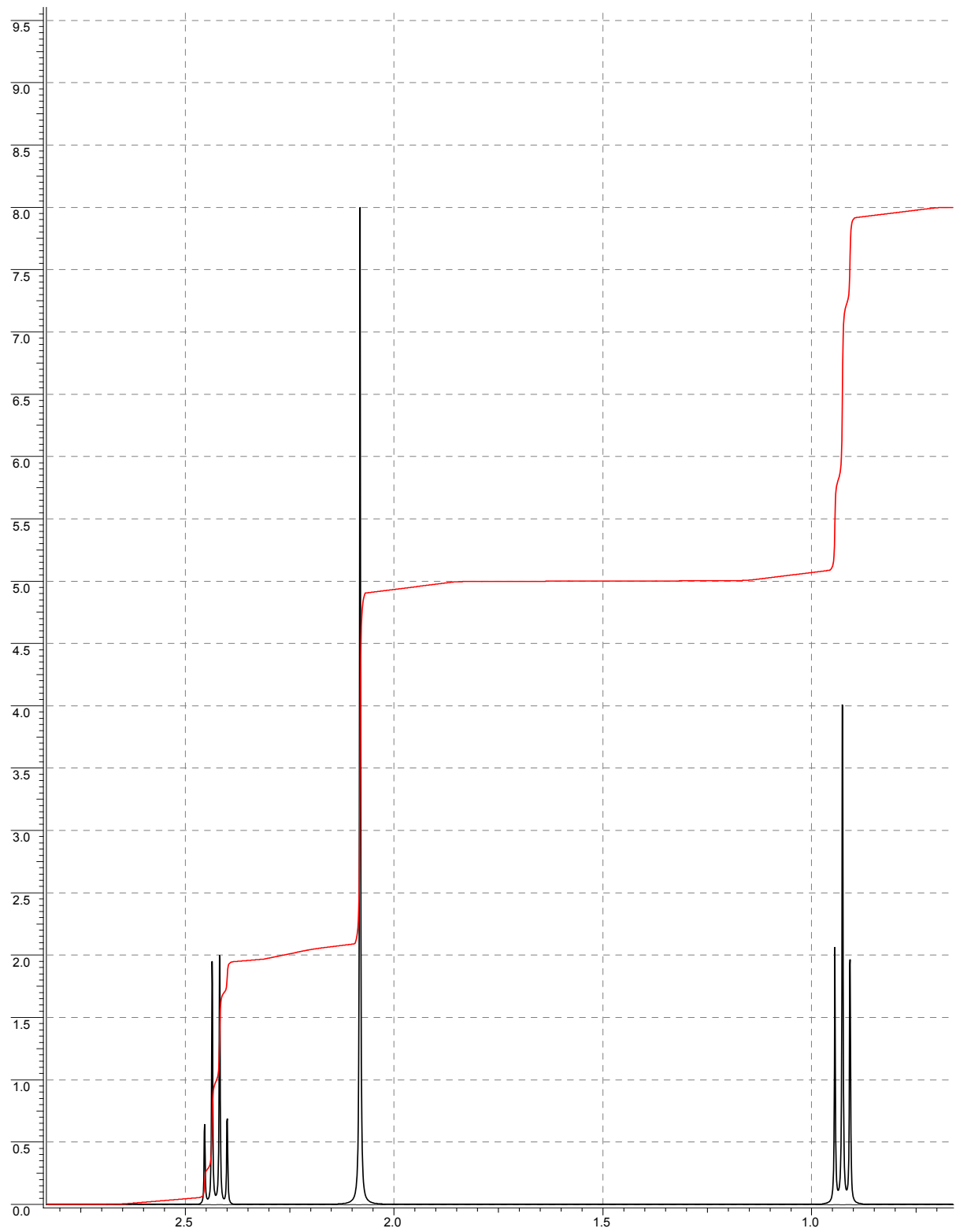
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Spektrum II



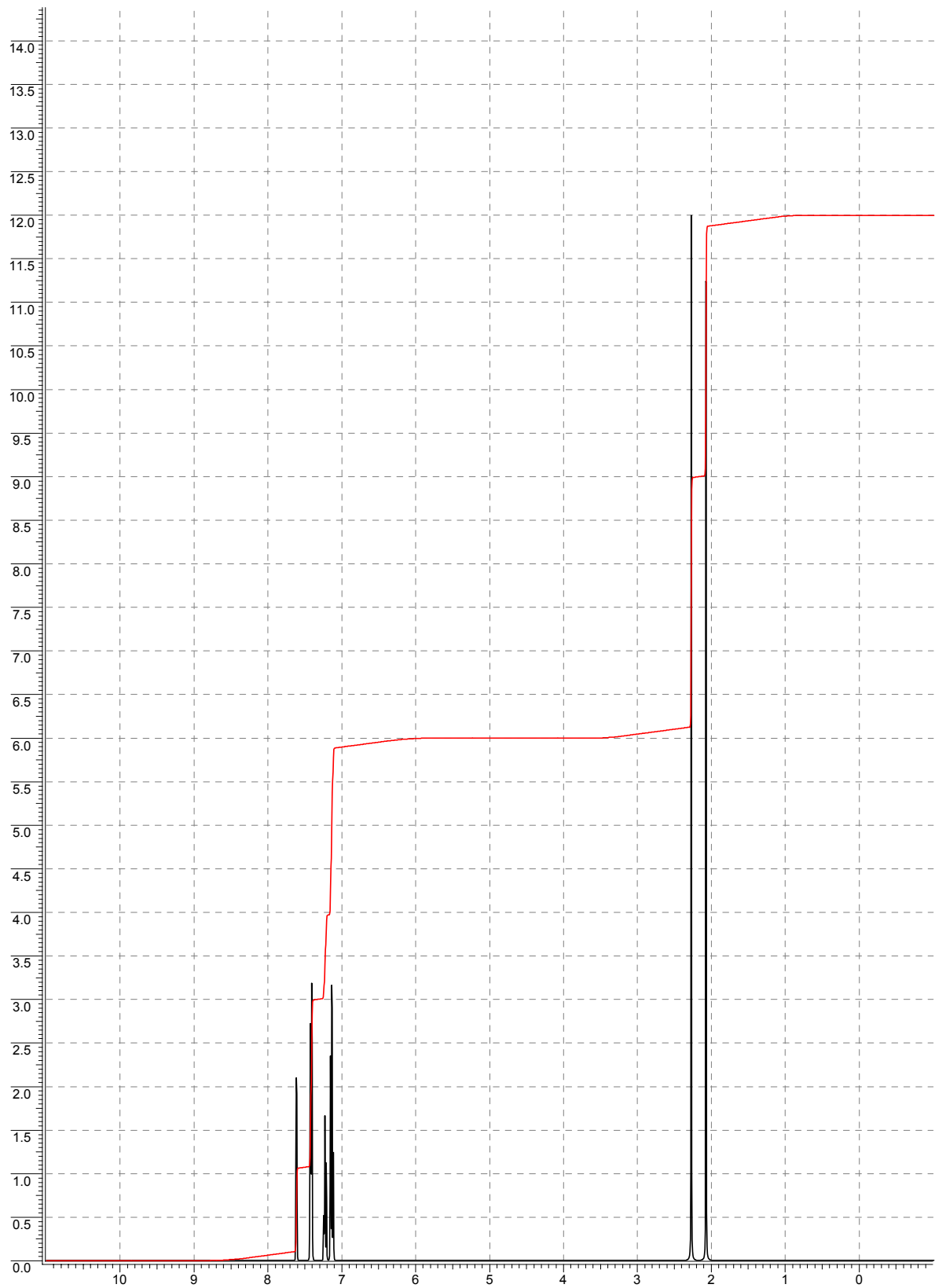
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Spektrum III



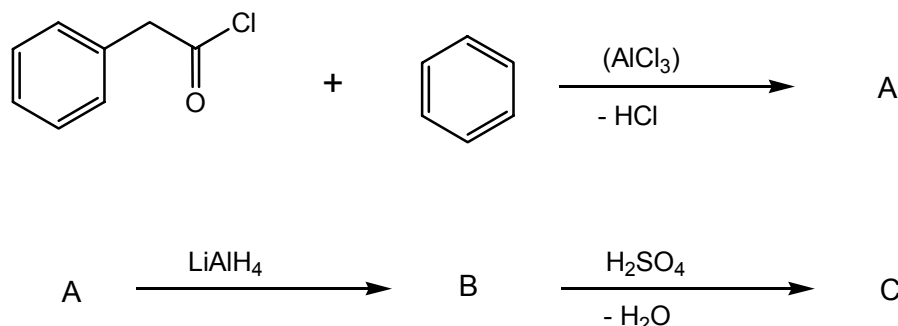
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Spektrum IV



Aufgabe 4-10

Folgende Reaktionen sind gegeben:



Von den beiden möglichen Verbindungen nach Abspaltung von Wasser aus B bildet sich nur Verbindung C.

- Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis C und begründen Sie die Bildung von C.
- Formulieren Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus zur Bildung von A. Nachfolgend werden zwei Wege einer Umsetzung von C beschrieben.

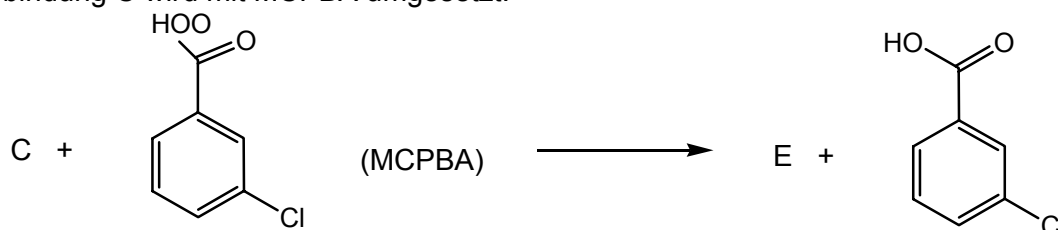
1. Umsetzung von C:

Verbindung C wird mit Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Es bilden sich zwei Verbindungen D1 und D2.

- Zeichnen Sie die räumliche Struktur der Verbindungen D1 und D2.
- Um welche Art der Isomerie handelt es sich bei den beiden Verbindungen?

2. Umsetzung von C:

Verbindung C wird mit MCPBA umgesetzt:



- Zeichnen Sie die Strukturformel von E.

Die saure Hydrolyse von E führt zu einer Verbindung E1.

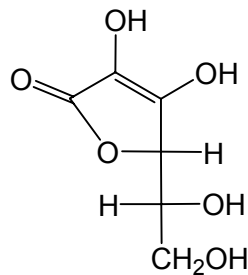
- Geben Sie den Mechanismus zur Bildung von E1 mit Hilfe einer Zeichnung wieder.
- Geben Sie den Namen derartiger Verbindungen an. Begründen Sie, ob E₁ optisch aktiv ist oder nicht.

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 1: Gehalt an Ascorbinsäure in einer Vitamin C-Tablette

Es ist der Gehalt X an Vitamin C in mg/Tablette mit mehreren Methoden zu bestimmen. Die Ergebnisse sind zu vergleichen und die Abweichungen zu begründen.

Der Hauptbestandteil einer Vitamin C-Tablette ist Ascorbinsäure:



- Ascorbinsäure ist eine schwache, einprotonige Säure:

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O}$$
- Ascorbinsäure wird durch Oxidationsmittel wie I_2 zu Dehydroascorbinsäure oxidiert.:

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$$

Vorschrift:

1. Herstellung der zu untersuchenden Substanz:

Es wird eine Tablette in einem kleinen Becherglas in ca. 20 ml dest. Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird in einen 100 ml Messkolben überführt und mit dest. Wasser aufgefüllt.

2. Einstellen der Lösungen:

- Bestimmen Sie die Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung durch Titration mit der eingestellten Schwefelsäurelösung (Angabe siehe Vorratsflasche).
- Bestimmen Sie die Konzentration der Iod-Lösung durch Titration mit der eingestellten Natriumthiosulfat-Lösung (Angabe siehe Vorratsflasche).
 (Hinweis: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ wird zu $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ oxidiert).

3. Bestimmung des Gehalts an Vitamin C:

- Acidimetrische Titration:
 20 ml der Probe werden mit Phenolphthalein als Indikator versetzt und mit der von Ihnen eingestellten Natronlauge bis zum Farbumschlag titriert.
- Redox titration (Iodometrische Titration):

Aufgaben 4.Runde (Praxis)

Es werden 10 ml Probe mit 2 ml Stärkelösung versetzt und mit der von Ihnen eingestellten Iodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung titriert.
(Die blaue Farbe muss mindestens 20 s bestehen bleiben).

Aufgabe 2: Synthese einer organischen Verbindung

Eine organische Säure reagiert mit einem Säureanhydrid zu einem Ester in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Vorschrift:

1. Darstellung:

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben sind 3,5 g Essigsäureanhydrid vorgelegt. Dazu werden 3,5 g Salicylsäure gegeben. Mit Hilfe einer Tropfpipette werden vorsichtig (!) 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Unter Rühren wird das Gemisch im kochenden Wasser für 10 Minuten erhitzt. Es entsteht eine klare Lösung. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 15 ml Eiswasser versetzt. Durch Auskühlen des Kolbens im Eisbad fällt das Produkt aus. Das auskristallisierende Produkt wird mit einem Büchnertrichter abgesaugt und zweimal mit Eiswasser gewaschen.

2. Umkristallisation:

Das Rohprodukt wird in einen Erlenmeyerkolben mit 8 ml Ethanol versetzt. Die Lösung wird im Wasserbad erwärmt, um sie wieder aufzulösen. Dann werden 20 ml heißes Wasser hinzugegeben und 5 Minuten weiter erhitzt. Anschließend wird der Kolben erneut ins Eisbad gestellt. Das entstandene Produkt wird abfiltriert und drei Mal mit Eiswasser gewaschen. Zum Trocknen wird das Produkt ungefähr 1 Stunde in den Trockenschrank gestellt (110 °C).

3. Analyse des Produkts:

- 1) Berechnen Sie die theoretische Ausbeute und bestimmen Sie Ihre Ausbeute.
- 2) Bestimmen Sie den Schmelzpunkt des Produkts.
- 3) Führen Sie eine Dünnschichtchromatographie Ihres Produkts und der vorgegebenen Ausgangslösung durch. Verwenden Sie dafür DC-Platten mit Kieselgel und als Laufmittel das bereitgestellte Gemisch. Nach dem Trocknen der Platte (Trockenschrank) besprühen Sie die Platte mit einer Eisen(III)-chlorid-Lösung.
- 4) Kommentieren Sie Ihre Ergebnisse in Hinblick auf Ausbeute und Reinheit.

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

Die Lösungen der ersten Runde

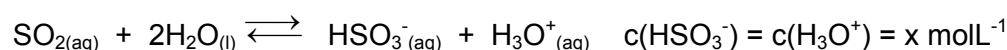
Lösung Aufgabe 1-1

a) Umrechnung in Stoffmenge:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad n = \frac{1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 33,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} \quad n = 1,368 \text{ mol}$$

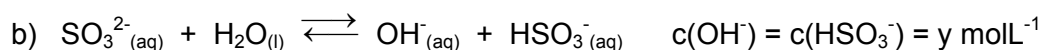
→ Es lösen sich 1,368 mol SO₂ pro 1 L Wasser

Wegen des großen Unterschieds muss nur die erste Protolysekonstante bei der Berechnung des pH-Wertes berücksichtigt werden.



$$K_{a1} = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{SO}_2)} \quad 10^{-1,92} = \frac{x^2}{1,368 - x} \quad x = 0,122$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,122 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 0,91$$



$$K_b = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} / K_{a2} \quad K_b = 10^{-6,82} \text{ mol L}^{-1}$$

$$10^{-6,82} = \frac{y^2}{0,01 - y} \quad y = 3,88 \cdot 10^{-5} \quad c(\text{OH}^-) = 3,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

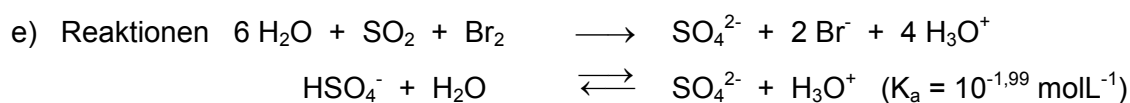
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} / c(\text{OH}^-) \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

c) $K = \frac{c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)^2} \quad K = \frac{c(\text{SO}_2)}{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)} = K_{a2} / K_{a1}$

$$K = 10^{-5,26} \quad K = 5,50 \cdot 10^{-6}$$

d) $c(\text{SO}_2) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ und $c(\text{SO}_2) = c(\text{SO}_3^{2-})$

$$5,50 \cdot 10^{-6} = \frac{c(\text{SO}_2)^2}{[0,01 \text{ mol L}^{-1} - 2 \cdot c(\text{SO}_2)]^2} \quad c(\text{SO}_2) = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$



$$c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{HSO}_4^-) = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = 0,04 \text{ mol L}^{-1} - c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) - 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

Lösungen 1.Runde

$$K_a = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HSO}_4^-)} = 10^{-1,99} \text{ molL}^{-1} = \frac{[c(\text{H}_3\text{O}^+) - 0,03 \text{ molL}^{-1}] \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{0,04 \text{ molL}^{-1} - c(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,0324 \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1,49$$

$$\text{f) } c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3,2} \text{ molL}^{-1}, \quad 10^{-1,99} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 10^{-3,2}}{c(\text{HSO}_4^-)}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 10^{-1,21}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HSO}_4^-) + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$10^{-3,2} \text{ molL}^{-1} = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 10^{-1,21} + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 3,06 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{gesamt}} = c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{gesamt}} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Lösung Aufgabe 1-2

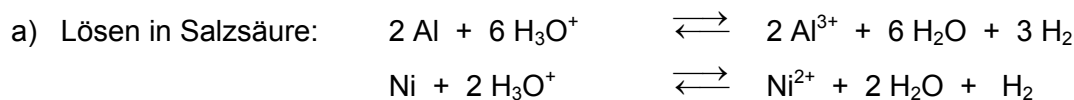
An der Luft „rauchen“ AlCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 .

Der Grund ist die Hydrolyse mit Wasser aus der Luft.

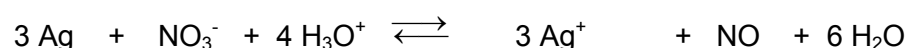
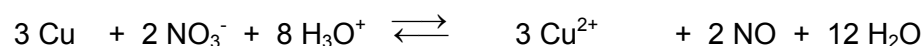


Zu sehen ist ein Nebel von Salzsäuretröpfchen in Luft.

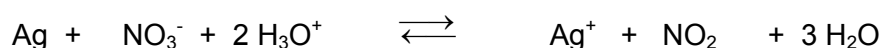
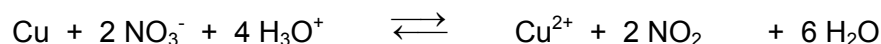
Lösung Aufgabe 1-3



Lösen in Salpetersäure



Da in der Aufgabe die Konzentration der Salpetersäure nicht angegeben wird, sind auch die Reaktionsgleichungen mit der Bildung von NO_2 richtig zu werten:



b) Bestimmung des Aluminium- und Nickelgehaltes

Beim Auflösen entsteht Wasserstoff:

$$n(\text{H}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{99000 \text{ Pa} \cdot 119,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}$$

$$n(\text{H}_2) = 4,8662 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 1,5 \cdot n(\text{Al}) + n(\text{Ni})$$

$$m(\text{Al}) + m(\text{Ni}) = 0,1500 \text{ g}$$

$$n(\text{Ni}) = n(\text{H}_2) - 1,5 \cdot n(\text{Al})$$

$$n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) + n(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni}) = 0,1500 \text{ g}$$

$$n(\text{Al}) = \frac{0,1500 \text{ g} - M(\text{Ni}) \cdot n(\text{H}_2)}{M(\text{Al}) - 1,5 \cdot M(\text{Ni})}$$

$$n(\text{Al}) = \frac{0,1500 - 58,69 \cdot 4,8662 \cdot 10^{-3}}{26,98 - 1,5 \cdot 58,69} \text{ mol}$$

$$n(\text{Al}) = 2,2209 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Al}) = 0,0599 \text{ g}$$

$$m(\text{Ni}) = 0,1500 \text{ g} - 0,0599 \text{ g} = 0,0901 \text{ g}$$

Al: 29,95 %
Ni: 45,05 %

Bestimmung des Kupfer- und Silbergehaltes

Benötigte Ladung $0,7 \text{ A} \cdot 219,3 \text{ s} \cdot 0,85 = 130,48 \text{ C}$

Das entspricht $130,48 \text{ C} / 96485 \text{ C mol}^{-1} = 1,3524 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$2 \cdot n(\text{Cu}) + n(\text{Ag}) = 1,3524 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ag}) = 1,3524 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2 \cdot n(\text{Cu})$$

$$m(\text{Cu}) + m(\text{Ag}) = 0,0500 \text{ g}$$

$$n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) + n(\text{Ag}) \cdot M(\text{Ag}) = 0,0500 \text{ g}$$

$$n(\text{Cu}) = \frac{0,05 \text{ g} - M(\text{Ag}) \cdot 1,3524 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{M(\text{Cu}) - 2 \cdot M(\text{Ag})}$$

$$n(\text{Cu}) = 6,3000 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,0400 \text{ g}$$

$$m(\text{Ag}) = 0,0100 \text{ g}$$

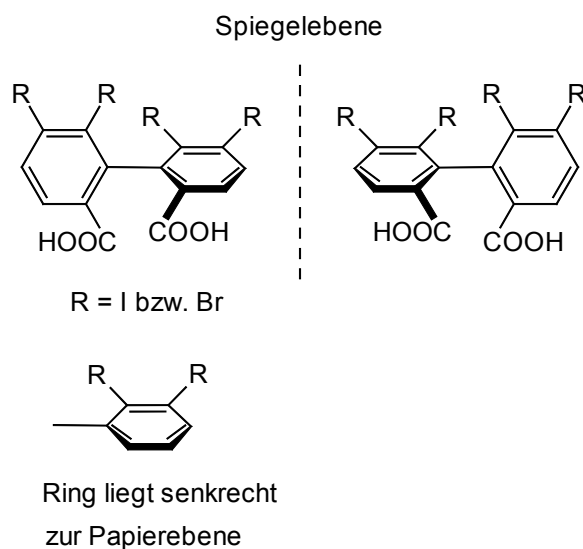
Cu: 20,00 %
Ag: 5,00 %

Lösung Aufgabe 1-4

- a) Die freie Rotation der beiden Phenylringe ist durch die sperrigen Iod-, bzw. Brom- und Säurereste gehindert. Die beiden Ringebenen mit ihren Gruppen stehen um etwa 90° zueinander verdreht.

Die Energie der jeweiligen Verbindung hat in dieser räumlichen Anordnung ein Minimum. Damit ergeben sich zwei Strukturen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Enantiomere):

Lösungen 1.Runde



- b) Vergleicht man die unterschiedlichen Substituenten Iod und Brom in ihrer räumlichen Ausdehnung, so nimmt das Iodatome einen sehr viel größeren Platzbedarf ein. Verbindung A ist damit in der freien Rotation der beiden Ringe sehr viel stärker gehindert als Verbindung B.

Die Energie, die als Rotationsbarriere interpretiert werden kann, ist damit bei Verbindung A höher als bei Verbindung B.

Das heißt: $\Delta G_{\text{Rot}}(\text{A}) > \Delta G_{\text{Rot}}(\text{B})$

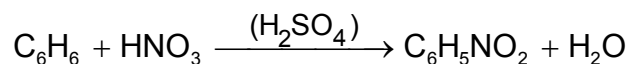
Zimmertemperatur (ca. 20°C) reicht damit bei Verbindung B aus, die beiden räumlichen Anordnungen ("Bild und Spiegelbild") ineinander zu überführen.

Eine Isolierung der Enantiomeren ist damit nicht möglich.

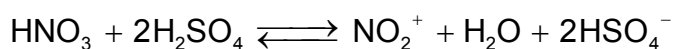
Lösung Aufgabe 1-5

- a) Darstellung von Nitrobenzol (A):

Die Nitrierung von Benzol führt zu Nitrobenzol. Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Schema:



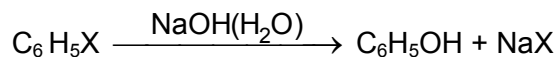
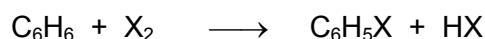
Das Agens ist das Nitronium-Ion NO_2^+ . Es entsteht aus Nitriersäure nach



Bei höheren Temperaturen und überschüssiger Nitriersäure entsteht ein Dinitroprodukt (z.B. ein m-Dinitrobenzol).

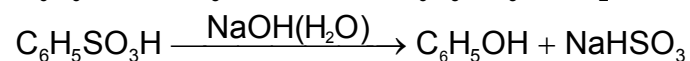
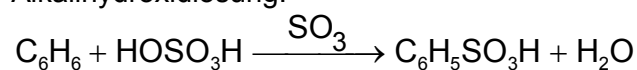
Darstellung von Phenol (B) (bewertet wird eine einzige Darstellung):

Beispiel 1: Halogenierung von Benzol und nachträgliche Umsetzung mit Alkalihydroxidlösung (X = Halogen):

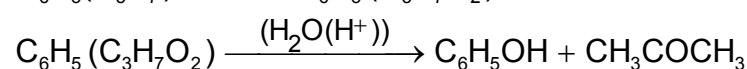
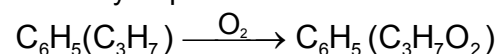


hoher Druck, hohe Temperatur, technisch als DOW-Verfahren

Beispiel 2: Sulfonierung von Benzol und nachträgliche Umsetzung mit Alkalihydroxidlösung:



Beispiel 3: Isopropylbenzol (Cumol) wird an der Luft oxidiert, das entstandene Cumolhydroperoxid wird in verd. Säure in Phenol und Aceton zerlegt.



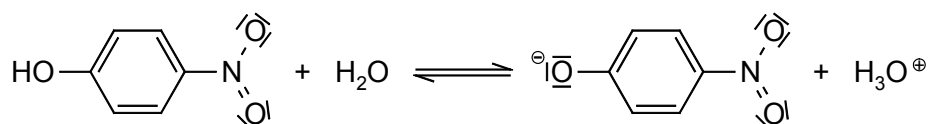
b) Als Ausgangssubstanz für die Darstellung von p-Nitrophenol (unter den beiden gegebenen Ausgangsstoffen) ist unbedingt Substanz B (Phenol) vorzuziehen.

Gründe:

- 1) Phenol aktiviert die Zweitsubstitution insgesamt und
- 2) Phenol dirigiert die Nitrogruppe in ortho- und para-Stellung. Diese beiden Substanzen müssen dann noch getrennt werden.

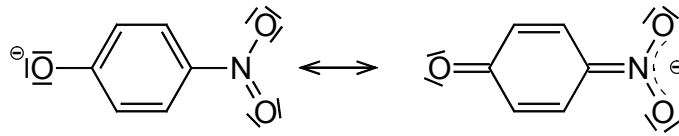
Dagegen würde Nitrobenzol eine Zweitsubstitution insgesamt deaktivieren und dann den zweiten Substituenten in meta-Stellung dirigieren.

c) p-Nitrophenol ist eine schwache Säure, die nach dem folgenden Schema protolysiert:



In basischen Lösungen wird durch das zusätzliche freie Elektronenpaar am negativ geladenen Sauerstoffatom das π -Elektronensystem vergrößert:

Lösungen 1.Runde



Diese Delokalisierung der Elektronen im basischen Milieu führt zu einer Absenkung des ersten angeregten Elektronenzustandes. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu größerer Wellenlänge (niedrigerer Energie) und damit in den sichtbaren Bereich. Die Verbindung erscheint stark gefärbt (gelb).

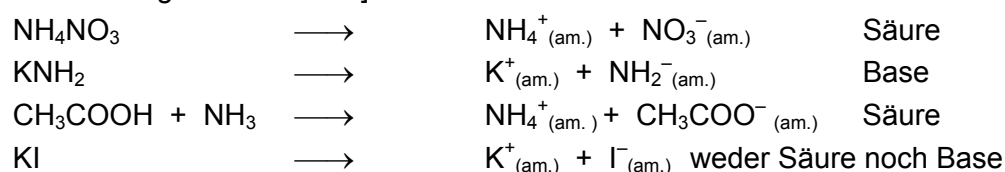
- d) Substanzen wie p-Nitrophenol dienen als Säure-Base-Indikatoren. Die in der Praxis häufig verwendeten Indikatoren zeigen einen deutlicheren und kräftigeren Farbumschlag als p-Nitrophenol (z.B. Phenolphthalein, Methylorange oder Lackmus).

Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

a) Im reinen Ammoniak gilt $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-) = \sqrt{K_{Am}} = 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 15$.

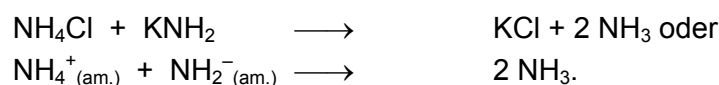
b) In Lösung finden folgende Dissoziationsreaktionen statt [(am.) bezeichnet die Solvata-tion der Ionen in flüssigem Ammoniak]:



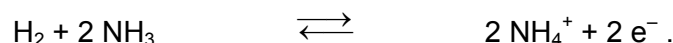
Anilin ist eine schwächere Base als Ammoniak ($\text{pK}_b(\text{Anilin}) = 9,4$, $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,7$), aber eine stärkere Säure ($\text{pK}_a(\text{Anilin}) = 27$, $\text{pK}_a(\text{NH}_3) = 34$), so dass Anilin im flüssigen Am-moniak als schwache Säure reagiert:



c) Es handelt sich um eine Neutralisationsreaktion.



d) Die Halbzellen-Reaktion an der Wasserstoff-Platin-Elektrode lautet:



Für ihr Potential gilt deshalb:

$$E(\text{NH}_4^+/\text{H}_2) = E^0(\text{NH}_4^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^2(\text{NH}_4^+)/c_0^2}{p(\text{H}_2)/p_0} \quad \text{mit } E^0(\text{NH}_4^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}.$$

Gegenüber der Ag/AgCl-Elektrode wirkt die Wasserstoffelektrode als Anode (anderen-falls ergäbe sich ein unsinniger Wert für $c(\text{NH}_4^+)$).

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \quad 0,820 \text{ V} = 0,681 \text{ V} - E(\text{NH}_4^+/\text{H}_2)$$

$$\rightarrow E(\text{NH}_4^+/\text{H}_2) = -0,139 \text{ V}$$

$$\ln(c(\text{NH}_4^+)/c_0) = \frac{-0,139 \cdot 96485}{8,314 \cdot 233,15} \quad c(\text{NH}_4^+) = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Die Essigsäure ist im flüssigen Ammoniak praktisch vollständig protolysiert (Protolyse-grad $\alpha = 0,99$), verhält sich also als starke Säure.

$$\text{Analog ergibt sich für } \Delta E = 0,837 \text{ V} \quad E(\text{NH}_4^+/\text{H}_2) = -0,156 \text{ V}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = 4,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

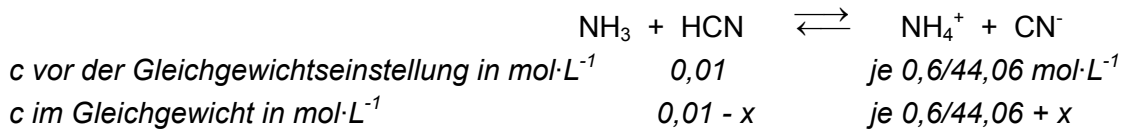
Blausäure ist zu 42,2 % protolysiert, sie zeigt das Verhalten einer mittelstarken Säure.

In wässriger Lösung ist Essigsäure eine mittelstarke ($\text{pK}_a = 4,75$) und Blausäure eine sehr schwache ($\text{pK}_a = 9,25$) Säure; die höhere Basizität des Lösungsmittels Ammoniak erhöht also die Säurestärke der gelösten Stoffe.

Lösungen 2.Runde

e) $c(\text{NH}_4\text{CN}) = \frac{0,60}{44,06} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ammoniumcyanid ist eine ionische Verbindung und daher in Lösung vollständig dissoziiert.



Im Gleichgewicht gilt $K_a = \frac{c(\text{NH}_4^+) c(\text{CN}^-)}{c(\text{HCN})} = 10^{-3,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$10^{-3,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(0,6 / 44,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + x)^2}{0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x}$$

Die quadratische Gleichung führt zu den Lösungen

$x_1 = -0,0110 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $x_2 = -0,0165 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, wobei x_2 nicht sinnvoll ist [$c(\text{NH}_4^+) < 0$].

→ $c(\text{NH}_4^+) = 0,6/44,06 - 0,0110 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_4^+) = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,58$

(Ammoniumcyanid ist quasi auch nur HCN in Ammoniak. Ein einfacher Lösungsweg besteht also auch darin, $c_0(\text{HCN}) = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zu setzen und dann den pH-Wert dieser Säure zu berechnen).

f) Die zur Wellenlänge $\lambda = 1500 \text{ nm}$ zugehörige Energie ist

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} = 1,33 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Für die Energieniveaus des Teilchens im dreidimensionalen Kasten gilt:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m \cdot L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

mit $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (Masse eines Elektrons)

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancksche Konstante),

L = Kantenlänge des als würfelförmig angenommenen Kastens.

Die Quantenzahlen n_x , n_y und n_z spezifizieren den Zustand des Elektrons.

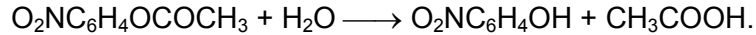
Wenn wir für die Absorption bei 1500 nm den Übergang aus dem tiefsten Zustand $n_x = n_y = n_z = 1$ in z.B. den Zustand $n_x = 2$, $n_y = n_z = 1$ annehmen, dann erhält man:

$$\Delta E = \frac{(6 - 3) \cdot h^2}{8m \cdot L^2} \quad \rightarrow \quad L = 1,17 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,17 \text{ nm}$$

(im Vergleich $d(\text{N-H}) = 0,10 \text{ nm}$ im NH_3 -Molekül.)

Lösung Aufgabe 2-2

a) Reaktionsgleichung für die Hydrolysereaktion:



b) Geht man von einer vollständigen Umsetzung aus, liegt für $t = \infty$ als absorbierender Stoff nur das Produkt para-Nitrophenol (NP) vor. Die Extinktion beträgt dann für $t = \infty$:

$E_\infty = \varepsilon(\text{NP}) \cdot c_0 \cdot l$, wobei $\varepsilon(\text{NP})$ der Extinktionskoeffizient von para-Nitrophenol ist.

$$\varepsilon(\text{NP}) = \frac{1,456}{10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ cm}} = 14560 \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

c) Bei der Wellenlänge von 398 nm absorbieren sowohl das Edukt para-Nitrophenylacetat (NPA), als auch das Produkt para-Nitrophenol (NP), so dass gilt:

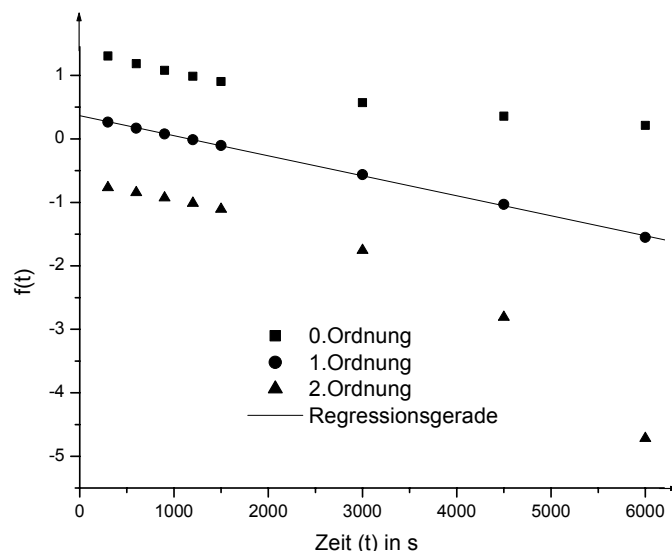
$$\begin{aligned} E &= [\varepsilon(\text{NPA}) \cdot c(\text{NPA}) + \varepsilon(\text{NP}) \cdot c(\text{NP})] \cdot l = [\varepsilon(\text{NPA}) \cdot c(\text{NPA}) + \varepsilon(\text{NP}) \cdot (c_0 - c(\text{NPA}))] \cdot l = \\ &= \varepsilon(\text{NP}) \cdot c_0 \cdot l + [\varepsilon(\text{NPA}) - \varepsilon(\text{NP})] \cdot c(\text{NPA}) \cdot l = E_\infty + [\varepsilon(\text{NPA}) - \varepsilon(\text{NP})] \cdot c(\text{NPA}) \cdot l. \end{aligned}$$

$$E - E_\infty = [\varepsilon(\text{NPA}) - \varepsilon(\text{NP})] \cdot c(\text{NPA}) \cdot l$$

Der Ausdruck $E - E_\infty$ ist direkt proportional zu $c(\text{NPA})$ und kann zur Bestimmung der Reaktionsordnung verwendet werden. Die Extinktion nimmt im Verlauf der Reaktion zu, so dass $\varepsilon(\text{NPA}) < \varepsilon(\text{NP})$.

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung wird $-(E(t) - E_\infty)$ gegen t (für 0. Ordnung), $\ln(-(E(t) - E_\infty))$ gegen t (für 1. Ordnung) und $1/(E(t) - E_\infty)$ gegen t (für 2. Ordnung) aufgetragen.

(Wertetabelle auf der nächsten Seite)



Nur die Auftragung für die 1. Ordnung ergibt eine Gerade. Die Geschwindigkeitskonstante k ist die negative Steigung der Geraden, $k = 3,154 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

An der Hydrolysereaktion ist neben dem para-Nitrophenylacetat auch Wasser beteiligt. Da Wasser als Lösungsmittel im Überschuss vorliegt, ändert sich seine Konzentration näherungsweise nicht, so dass die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung verläuft.

Wertetabelle zu Aufgabenteil c)

Zeit in s	300	600	900	1200	1500	3000	4500	6000
E(t)	0,152	0,272	0,377	0,469	0,553	0,886	1,100	1,244
$-(E(t) - E_{\infty})$	1,304	1,184	1,079	0,987	0,903	0,570	0,356	0,212
$\ln(-(E(t) - E_{\infty}))$	0,265	0,169	0,076	-0,013	-0,102	-0,562	-1,033	-1,551
$1/(E(t) - E_{\infty})$	-0,767	-0,845	-0,927	-1,013	-1,107	-1,754	-2,809	-4,717

d) Die Auswertung der kinetischen Daten für 30°C (Messreihe 2) ergibt:

Zeit in s	300	600	900	1200	1500	3000	4500	6000
E(t)	0,307	0,440	0,558	0,664	0,757	1,092	1,278	1,384
$-(E(t) - E_{\infty})$	1,205	1,072	0,954	0,848	0,755	0,420	0,234	0,128
$\ln(-(E(t) - E_{\infty}))$	0,186	0,070	-0,047	-0,165	-0,281	-0,868	-1,452	-2,056

Daraus erhält man die Geschwindigkeitskonstante $k = 3,925 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist durch die Arrhenius-

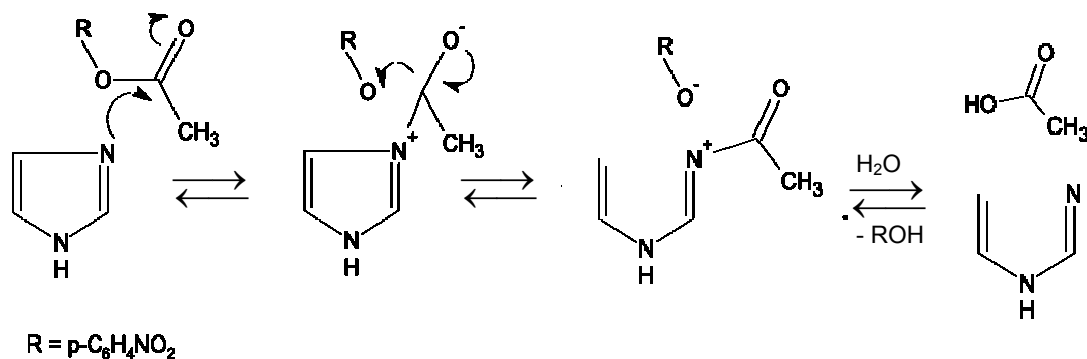
che Beziehung gegeben: $k = Ae^{\frac{E_A}{RT}}$.

$$E_A = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 32,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

e) Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion in Anwesenheit von Imidazol (Messreihe 3) ergibt sich zu $8,359 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

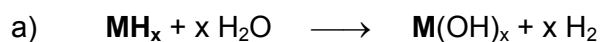
Imidazol zeigt also katalytische Wirkung auf diese Reaktion.

Mechanismusvorschlag für die katalytische Wirkung von Imidazol:



(ggf. nachfolgend noch Protolysegleichgewicht der Säure)

Lösung Aufgabe 2-3

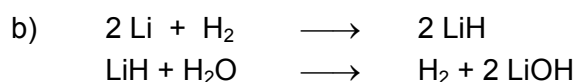


$$n(\text{H}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{99,50 \cdot 10^3 \text{ Nm}^{-2} \cdot 3,134 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ NmK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}$$

$$n(\text{H}_2) = 0,1258 \text{ mol} \quad \rightarrow n(1 \text{g MH}_x) = 0,1258 \text{ mol/x}$$

x	$M(\text{MH}_x) = 1 \text{g} \cdot x / 0,1258 \text{ mol}$	$M(\text{M})$	M
1	7,95 g·mol ⁻¹	6,94 g·mol ⁻¹	Lithium
2	15,90 g·mol ⁻¹	13,88 g·mol ⁻¹	-
3	23,85 g·mol ⁻¹	20,82 g·mol ⁻¹	-
4	31,80 g·mol ⁻¹	27,76 g·mol ⁻¹	-

M = Lithium



c) $Z = 4$

- d) x sei die Anzahl an Elementarzellen in jede Achsenrichtung des Kristalls.
 Der unzersetzte Kristall enthält mit hinreichender Genauigkeit $4 \cdot x^3$ Hydridionen. Davon befinden sich an der Oberfläche $6[(x-1)^2 + x^2]$ auf den Flächen (ohne Kanten), $12(x-1)$ auf den Kanten (ohne Ecken) sowie 8 auf den Ecken.
 Im Inneren des Kristalls befinden sich dann $4 \cdot x^3 - [6(x-1)^2 + 6x^2 + 12(x-1) + 8]$ Hydridionen.

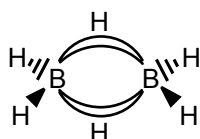
$$6(x-1)^2 + 6x^2 + 12(x-1) + 8 = 12x^2 + 2 \approx 12x^2$$

$$\frac{4x^3 - 12x^2}{12x^2} = \frac{150}{1}$$

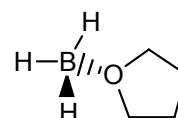
$$\rightarrow x = 453$$

Die Kantenlänge des Kristalls beträgt $453 \cdot a$.

e) **A:**



C:

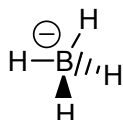


Boran (BH_3) liegt als Dimer (Diboran) vor, da BH_3 eine Elektronenmangelverbindung ist, bei der das B-Atom lediglich 6 Elektronen in der Valenzschale aufweist. Durch die Bildung von Diboran über B-H-B 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen erfüllen beide B-Atome die Oktettregel. Da jedes B-Atom von 4 H-Atomen umgeben ist, resultiert eine

nahezu ideal-tetraedrische Koordinationsumgebung um die B-Atome (sp^3 -hybridisiert).

f) **B:** $CH_3-COONa$, Natriumacetat (eine Angabe genügt)

D: $LiBH_4$, Lithiumborhydrid, Lithiumtetrahydridoboratan,
Lithiumboranat* (eine Angabe genügt)



Das Boranat-Anion ist tetraedrisch gebaut.

g) $4 \text{ I} + 8 \text{ NaOH} + \text{NaBH}_4 \longrightarrow 4 \text{ II} + 4 \text{ NaBr} + 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{Na[B(OH)}_4\text{]}$
(Je nach B-haltigem Reaktionsprodukt (H_3BO_3 , $Na[B(OH)_4]$, $Na_2B_4O_7...$) kann die Gleichung variieren.)

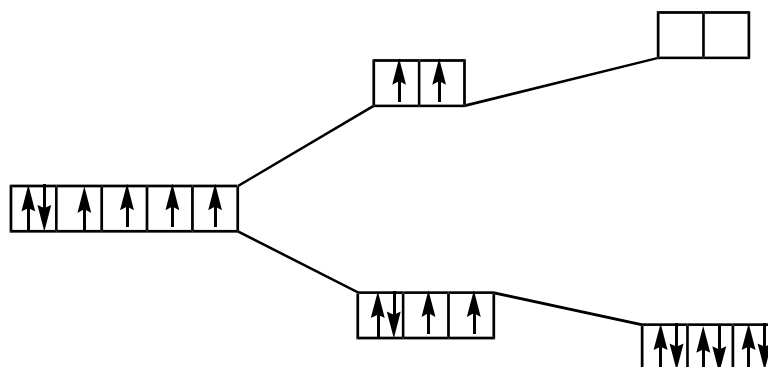


h) $OZ(\text{Co in II}) = +1$; $OZ(\text{Co in III}) = +3$

(Jeder der beiden Diacetyldioximato-Liganden trägt eine negative Ladung, Pyridin ist Neutralligand.)

i) $OZ(\text{Co in I}) = +3$; $OZ(\text{Co in III}) = +3$; Es handelt sich in beiden Fällen um d^6 -Systeme im oktaedrischen Ligandenfeld.

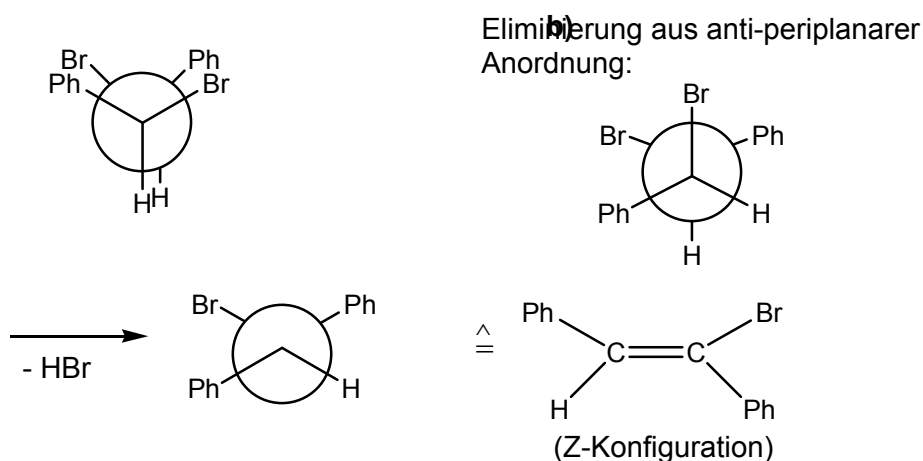
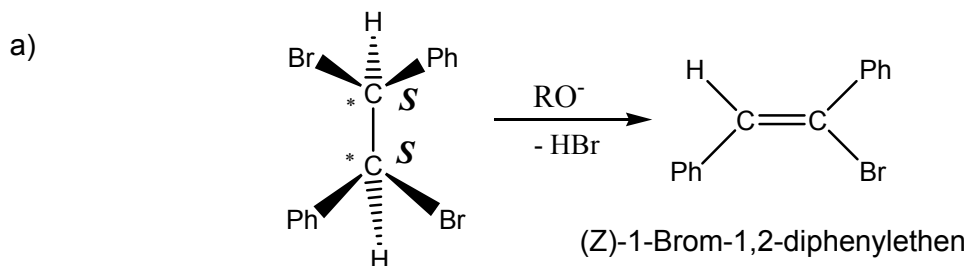
Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld



high-spin (paramagnetisch) low-spin (diamagnetisch)
(schwaches Ligandenfeld) (starkes Ligandenfeld)

Bei nahezu allen oktaedrischen Co-III-Komplexen tritt low-spin-Konfiguration auf.

Lösung Aufgabe 2-5

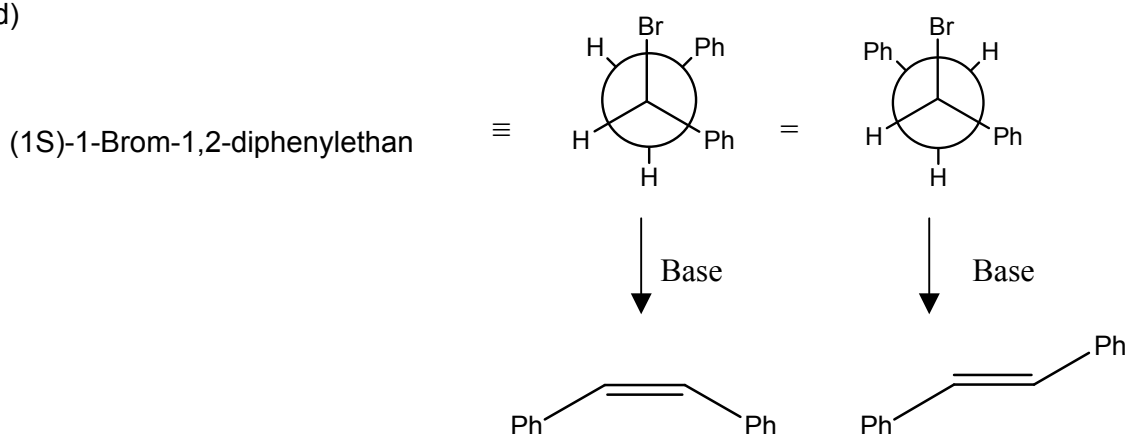


- c) Die Verbindungen (1S,2S)-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan und (1R,2R)-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan sind Enantiomere (Spiegelbildisomere).

Sie haben also die gleiche „innere“ Konfiguration, so dass das gleiche (achirale) Olefin durch Abspaltung von HBr aus anti-periplanarer Anordnung entstehen muss.

Oder Begründung über Schema wie in b).

d)



Die E-Konfiguration wird bevorzugt gebildet. Energetisch begünstigt ist hier Eliminierung von HBr aus der anti-periplanaren Eduktkonformation, in der die jeweiligen Phenylringe in Trans-stellung stehen.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

- a) A) b) A) $pK_S = 4,1$ B) $pK_S = 2,8$ C) $pK_S = 4,8$ D) $pK_S = 1,3$
 c) A) d) D) , E) e) D) f) B) g) D)

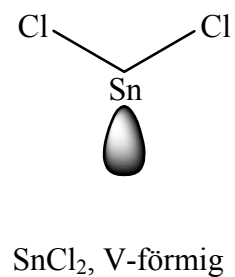
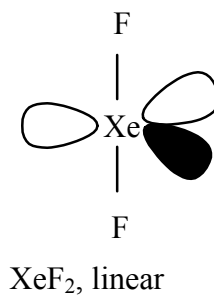
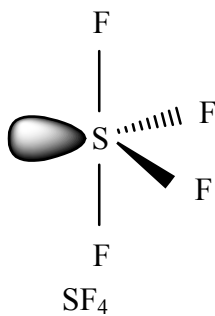
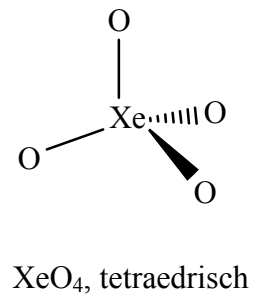
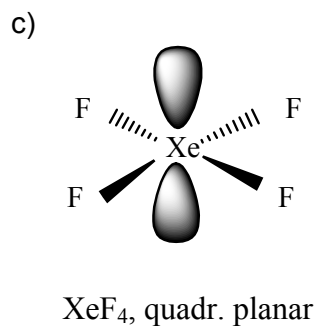
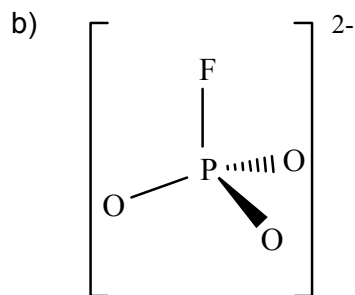
Lösung Aufgabe 3-2

a) Man betrachte 1 g Zahnpasta:

$$n(\text{NaF}) = n(\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}) = \frac{0,050 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{19,00 \text{ g/mol}}$$

$$m = n \cdot M \Rightarrow m(\text{NaF}) = \frac{0,050 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{19,00 \text{ g/mol}} \cdot 42,00 \text{ g/mol} = 1,11 \text{ mg, das sind } \mathbf{0,111 \%}$$

$$m(\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}) = \frac{0,050 \cdot 10^{-2}}{19,00} \cdot 143,97 \text{ g} = 3,79 \text{ mg, das sind } \mathbf{0,379 \%}$$



Lösung Aufgabe 3-3



b) Benötigte molare Massen:

	CO_2	CaO	CaCO_3	CaC_2O_4	MgO	MgC_2O_4
molare Masse M in g/mol	44,01	56,08	100,09	128,10	40,31	112,33

$$n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaO}) = (m_{500^\circ} - m_{900^\circ}) / M(\text{CO}_2) = 0,0234 \text{ mol}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,0234 \cdot 100,09 \text{ g} = 2,34 \text{ g}$$

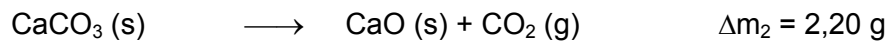
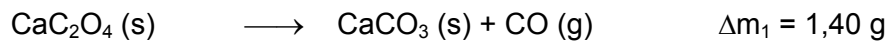
$$m(\text{MgO}) = m_{500^\circ} - m(\text{CaCO}_3) = 0,72 \text{ g}$$

$$n(\text{MgC}_2\text{O}_4) = n(\text{MgO}) = 0,0179 \text{ mol}$$

$$m(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 2,01 \text{ g} \quad m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 3,00 \text{ g}$$

$$40,1 \% \quad 59,9 \%$$

c) Erste Massendifferenz: Wasserverlust



	C	CaO	CaCO_3	CaC_2O_4	CO_2
molare Masse M in g/mol	X	56,08	40,08 + X + 48,00	40,08 + 2·X + 64,00	X + 32,00

$$n(\text{CaO}) = m_{900^\circ} / M(\text{CaO}) = 2,80 / 56,08 \text{ mol} \quad (= 0,0499 \text{ mol})$$

$$\Delta m_2 = M(\text{CO}_2) \cdot n(\text{CaO}) \quad 2,20 = (X + 32) \cdot 2,80 / 56,08$$

$$X = 12,06 \text{ (12,09)}$$

$$m_{500^\circ} = m(\text{CaCO}_3) = M(\text{CaCO}_3) \cdot n(\text{CaO}) \quad 5,00 = (88,08 + X) \cdot 2,80 / 56,08$$

$$X = 12,06 \text{ (12,12)}$$

$$m_{250^\circ} = m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = M((\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot n(\text{CaO}) \quad 6,40 = (104,08 + 2 \cdot X) \cdot 2,80 / 56,08$$

$$\mathbf{X = 12,05 \text{ (12,09)}} \quad (\text{geklammerte Werte: mit 0,049 gerechnet anstatt mit 2,80/56,08})$$

d)

	H_3BO_3	HBO_2	B_2O_3
molare Masse M in g/mol	61,84	43,82	69,62

$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = m_{40^\circ} / M(\text{H}_3\text{BO}_3) \quad n(\text{H}_3\text{BO}_3) = 6,2 / 61,84 \text{ mol} = 0,100 \text{ mol}$$

Es werden $(6,2 - 4,4) \text{ g} = 1,8 \text{ g H}_2\text{O}$ (das sind 0,1 mol) abgegeben,

$\Rightarrow$ pro mol H_3BO_3 wird 1 mol H_2O abgespalten.

Vermutung: $X = \text{HBO}_2$

Zur Verifizierung werden m_{100° und m_{250° mit dieser Annahme gerechnet:

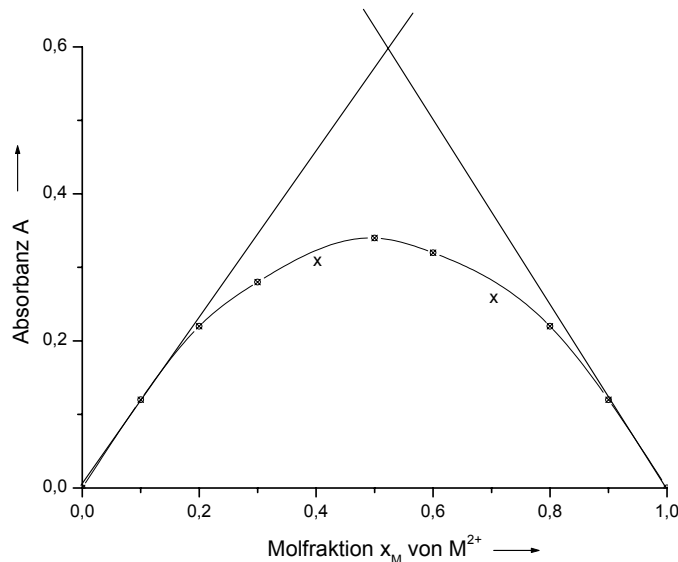
$$m_{100^\circ} = n(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot M(\text{HBO}_2) \quad m_{100^\circ} = 4,4$$

$$m_{250^\circ} = 0,5 \cdot n(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot M(\text{B}_2\text{O}_3) \quad m_{250^\circ} = 3,5$$

$\mathbf{X = HBO_2}$ erfüllt die angegebenen Bedingungen (HBO_2 liegt nicht als Monomer vor).

Lösung Aufgabe 3-4

- a) Die eingezeichneten Geraden geben den Verlauf für den (hypothetischen) Fall an, dass sich die eingesetzten Stoffe vollständig in den Komplex umwandeln. Bei $x_M = 0,5$ liegen dann die Mengen im stöchiometrischen Verhältnis vor $\Rightarrow$ **$n = 1$** .



Am Schnittpunkt der beiden Geraden ist bei hypothetisch vollständiger Umsetzung $A = 0,6$ und $c(\text{ML}^{2+}) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\Rightarrow 0,6 = \epsilon \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ cm}, \quad \epsilon = 1,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Das gleiche ϵ erhält man aus einem Wertepaar, bei dem der unterschüssige Reaktionspartner vollständig praktisch in den Komplex umgewandelt ist, z.B.

$$x_M = 0,1 \quad A = 0,12, \quad c(\text{Komplex}) \approx \text{eingesetzte Konzentration von } \text{Me}^{2+} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

- b) Hier muss ein Wertepaar genommen werden, bei dem neben den Komplexionen auch die Einzelionen möglichst zahlreich vorhanden sind, etwa am Absorptionsmaximum,

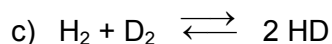
$$x_M = 0,5 \quad A = 0,34 \quad \Rightarrow c(\text{Komplex}) = 0,34 / (1,2 \cdot 10^3 \text{ L/mol}) = 2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{L}) = c(\text{Me}^{2+}) = \text{eingesetzte Konzentration} - c(\text{Komplex})$$

$$= 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_f = \frac{2,83 \cdot 10^{-4}}{(2,17 \cdot 10^{-4})^2} \text{ L/mol}$$

$$K_f = 6,01 \cdot 10^3 \text{ L/mol}.$$



- d) Aus der Zeichnung kann man ablesen:

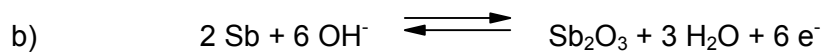
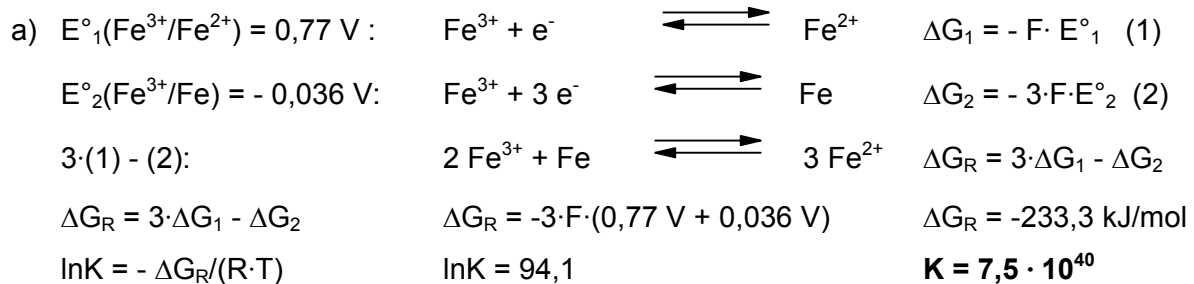
	H_2	HD	D_2
rel. Intensität	1	3,7	3,7

$$\Rightarrow \rightarrow \quad p(\text{HD}) = p(\text{D}_2) = 3,7 \cdot p(\text{H}_2)$$

$$K_p = \frac{[3,7 \cdot p(\text{H}_2)]^2}{p(\text{H}_2) \cdot 3,7 \cdot p(\text{H}_2)} \quad K_p = 3,7$$

- e) Annahme: Die relative Intensität ist proportional zur Teilchenzahl in der Probe, es finden z.B. keine Folgereaktionen im Massenspektrometer statt.

Lösung Aufgabe 3-5



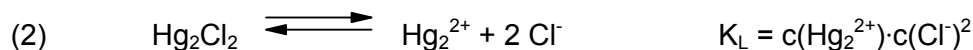
c) $\text{pH} = 12,0 \rightarrow c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/L}$ $\text{pH} = 12,7 \rightarrow c(\text{OH}^-) = 10^{-1,3} \text{ mol/L}$
 $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \ln \frac{1(\text{mol/L})^6}{c^6(\text{OH}^-)}$, $E_{12,7} - E_{12,0} = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{10^{-2}}{10^{-1,3}}$ $E_{12,7} - E_{12,0} = -0,041 \text{ V}$

- d) Idee: (1) Das Löslichkeitsprodukt von Hg_2Cl_2 durch Vergleich der beiden Standardpotentiale bestimmen (in der $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ - Halbzelle ist die $a(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/L}$).
 (2) Die Löslichkeit als Funktion des Löslichkeitsproduktes berechnen.

(1) $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}$ $E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln c(\text{Hg}_2^{2+})$
 für $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/L}$: $E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln c(\text{Hg}_2^{2+})$
 $0,268 \text{ V} = 0,798 \text{ V} + 8,314 \cdot 298,15 / (2 \cdot 96485) \text{ V} \cdot \ln c(\text{Hg}_2^{2+})$

$\ln c(\text{Hg}_2^{2+}) = -41,26$ $c(\text{Hg}_2^{2+}) = 1,206 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$

mit $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/L}$ $K_L = 1,206 \cdot 10^{-18} (\text{mol/L})^3$



in der Lösung über einem Bodensatz von Hg_2Cl_2 ist

$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{Hg}_2^{2+}) \rightarrow K_L = 4 \cdot c(\text{Hg}_2^{2+})^3$

Löslichkeit $S = c(\text{Hg}_2^{2+}) = \sqrt[3]{K_L / 4}$ $S = \sqrt[3]{1,206 \cdot 10^{-18} (\text{mol/L})^3 / 4}$

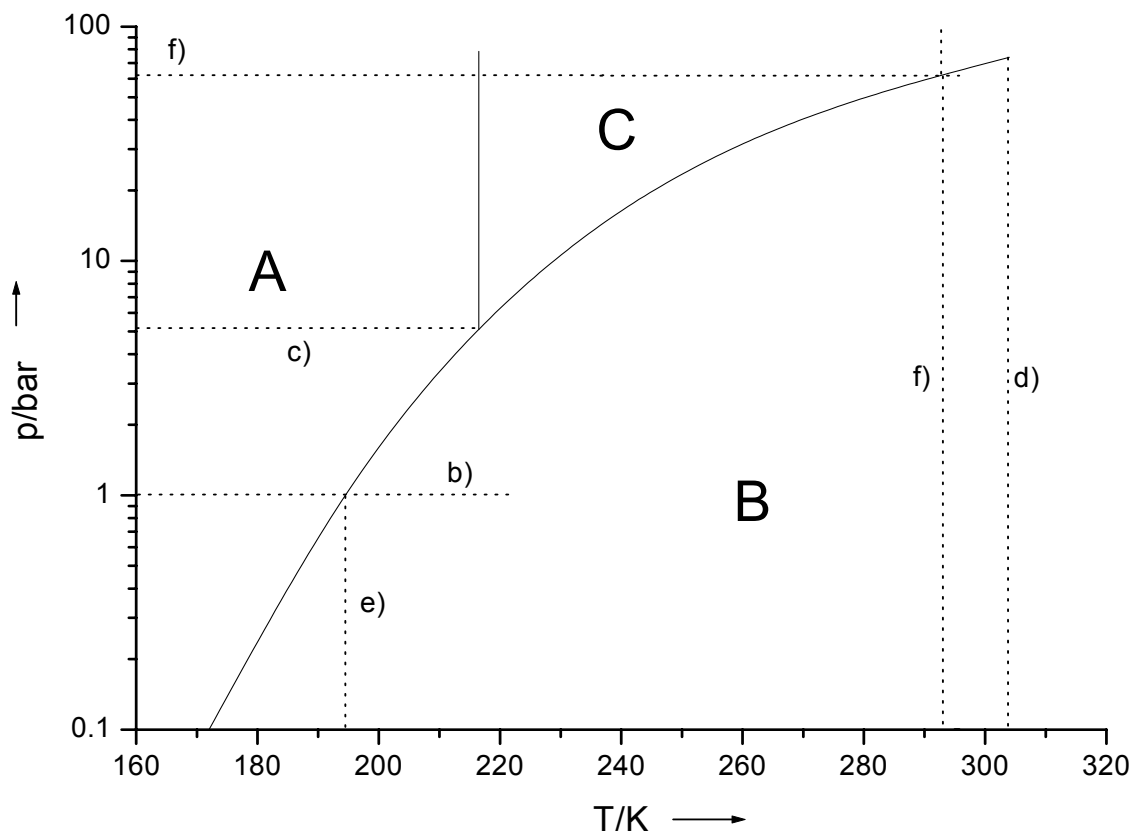
$S = 6,71 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

$M(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 472,08 \text{ g/mol}$

$S = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$

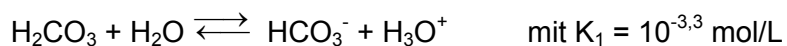
Lösung Aufgabe 3-6

- a) A: fest B: gasförmig C: flüssig
 b) fest und gasförmig c) abgelesen: 5,1 bar (exakt: 5,1 bar)
 d) abgelesen: 304 K (exakt: 304 K) e) abgelesen: 194 K (exakt: 194,7 K)
 f) abgelesen: 61 bar (exakt: 57,5 bar)



g) Anders als bei einer Sauerstoffflasche lässt sich der Verbrauch nicht an einem Druckabfall ablesen, da der Dampfdruck des flüssigen Kohlendioxids bei Zimmertemperatur konstant ist. Die noch vorhandene Menge CO_2 lässt sich durch Wägung und Vergleich mit dem Leergewicht der Flasche feststellen.

h) Die Protolysekonstante K_2 ist so klein, dass sie vernachlässigt werden kann.



$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_1 \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) / c(\text{HCO}_3^-) \quad \text{und} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$$

$$\Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+)^2 = K_1 \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (*)$$

$$K_H = c(\text{CO}_2(\text{aq}))/p(\text{CO}_2(\text{g}))$$

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) = K_H \cdot p(\text{CO}_2(\text{g}))$$

eingesetzt in (*) ergibt sich

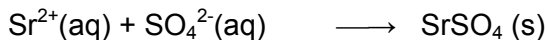
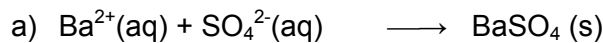
$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_1 \cdot K \cdot K_H \cdot p(\text{CO}_2(\text{aq}))}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{10^{-3,3} \text{ mol/L} \cdot 2,58 \cdot 10^{-3} \cdot 3,36 \cdot 10^{-7} \text{ mol/(L} \cdot \text{Pa)} \cdot 101,3 \text{ Pa} \cdot 35 \cdot 10^{-2}}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 5,4$$

Lösung Aufgabe 3-7



b) $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{Ba}^{2+})}$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

c) Die Niederschlagsbildung von Strontiumsulfat beginnt bei $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{SrSO}_4)}{c(\text{Sr}^{2+})}$

$c(\text{SO}_4^{2-}) = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Die Bariumkonzentration beträgt zu diesem Zeitpunkt

$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$ $c(\text{Ba}^{2+}) = 1/3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Diese in Lösung verbleibende Konzentration beträgt $\frac{1/3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}{0,01 \text{ mol/L}} \cdot 100\% = 0,033\%$

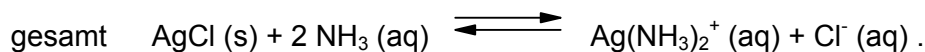
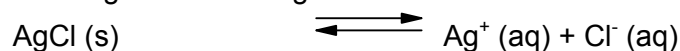
der ursprünglichen Ba^{2+} -Ionen-konzentration, das Trennungskriterium ist damit erfüllt.



e) $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{sp}(\text{AgCl})$ $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} \text{ mol/L}$

$c(\text{Ag}^+) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ $M(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g/mol}$ $m(\text{AgCl}) = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$

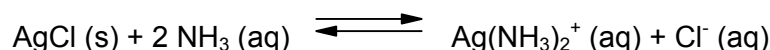
f) Es müssen die folgenden Gleichgewichte betrachtet werden:



$$K_{\text{gesamt}} = \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{NH}_3)^2} \cdot \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag}^+)} = K_{sp} \cdot K$$

$$K_{\text{gesamt}} = 1,7 \cdot 10^{-10} \cdot 1,5 \cdot 10^7 = 2,55 \cdot 10^{-3}$$

x sei die molare Löslichkeit von AgCl (mol/L), dann gilt



Beginn $1,0 \text{ mol/L}$ $0,0 \text{ mol/L}$ $0,0 \text{ mol/L}$

Änderung $- 2 \cdot x \text{ mol/L}$ $+ x \text{ mol/L}$ $+ x \text{ mol/L}$

Im Gleichgewicht $(1,0 - 2 \cdot x) \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$ $x \text{ mol/L}$

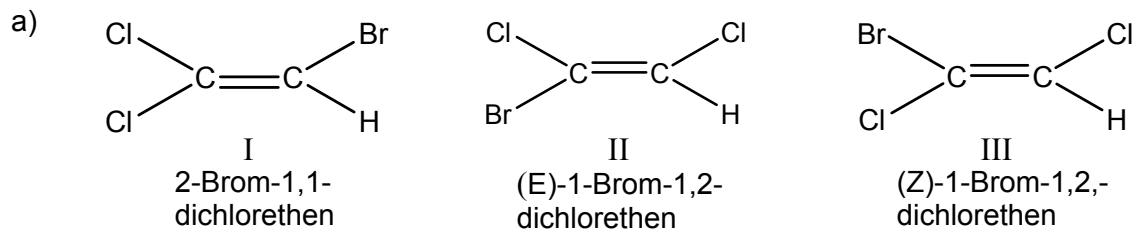
$$K_{\text{gesamt}} = \frac{x^2}{(1,0 - 2x)^2}$$

$$\frac{x}{(1,0 - 2x)} = \sqrt{2,55 \cdot 10^{-3}}$$

$$x = 0,046$$

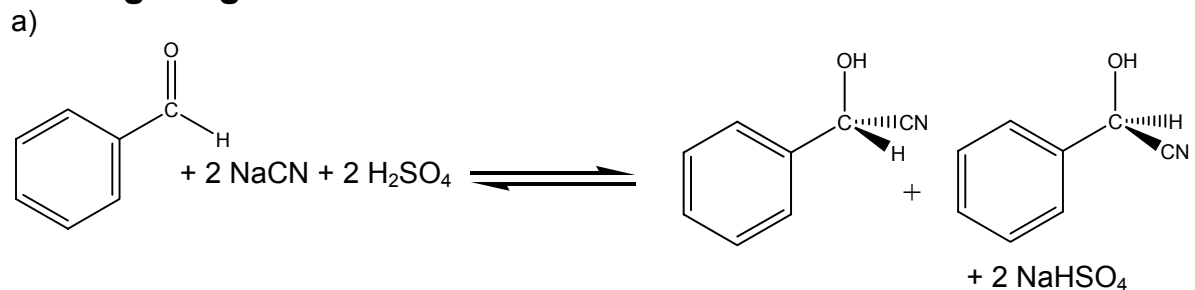
Damit lösen sich in einer 1 M Ammoniaklösung 0,046 mol/L · 143,32 g/mol = 6,59 g/L AgCl, das ist ≈ 3500 mal mehr als in reinem Wasser.

Lösung Aufgabe 3-8

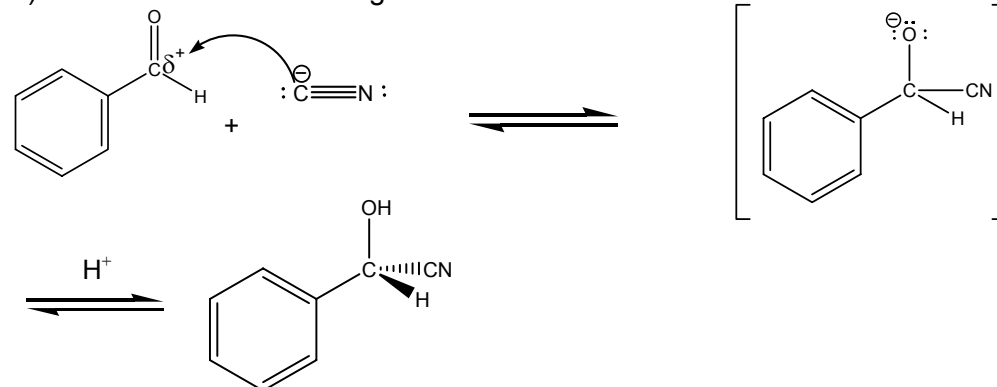


- b)
- Konstitutionsisomere(Strukturisomere): I und II / III
 - Diastereoisomere bzw. E/Z-Isomere: II und III

Lösung Aufgabe 3-9

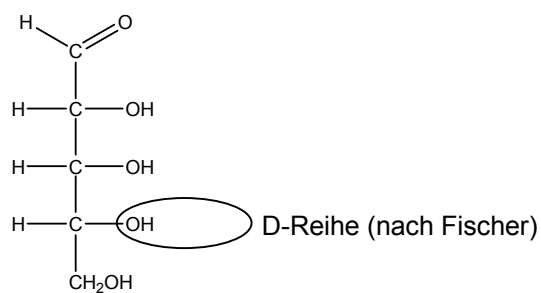


- b) Formuliert für Bildung von A1:

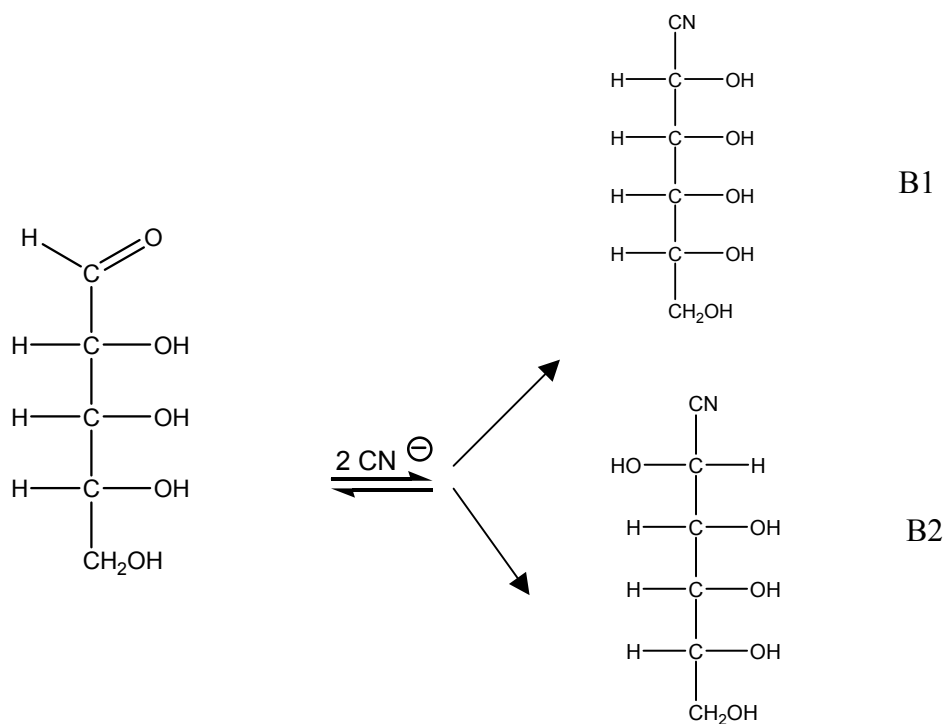


Nukleophile Addition des Cyanid-Ions an das Carbonyl-Atom von Ketonen und Aldehyden.

c) D-Pentose:



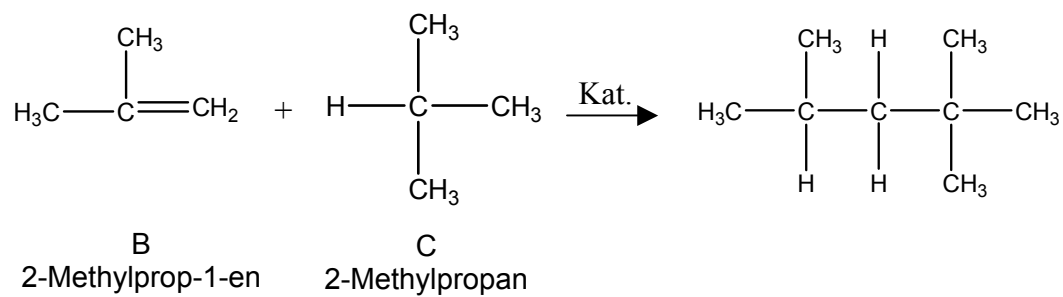
d)



e) B1 und B2 sind Diastereomere bzw. genauer Epimere.

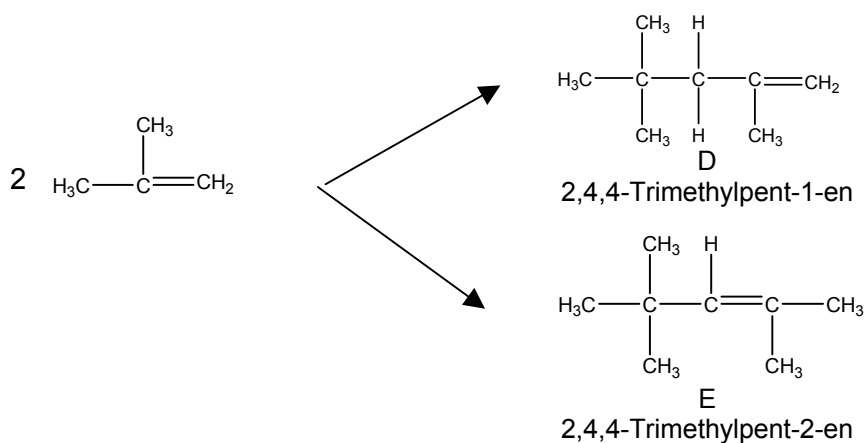
Lösung Aufgabe 3-10

a)



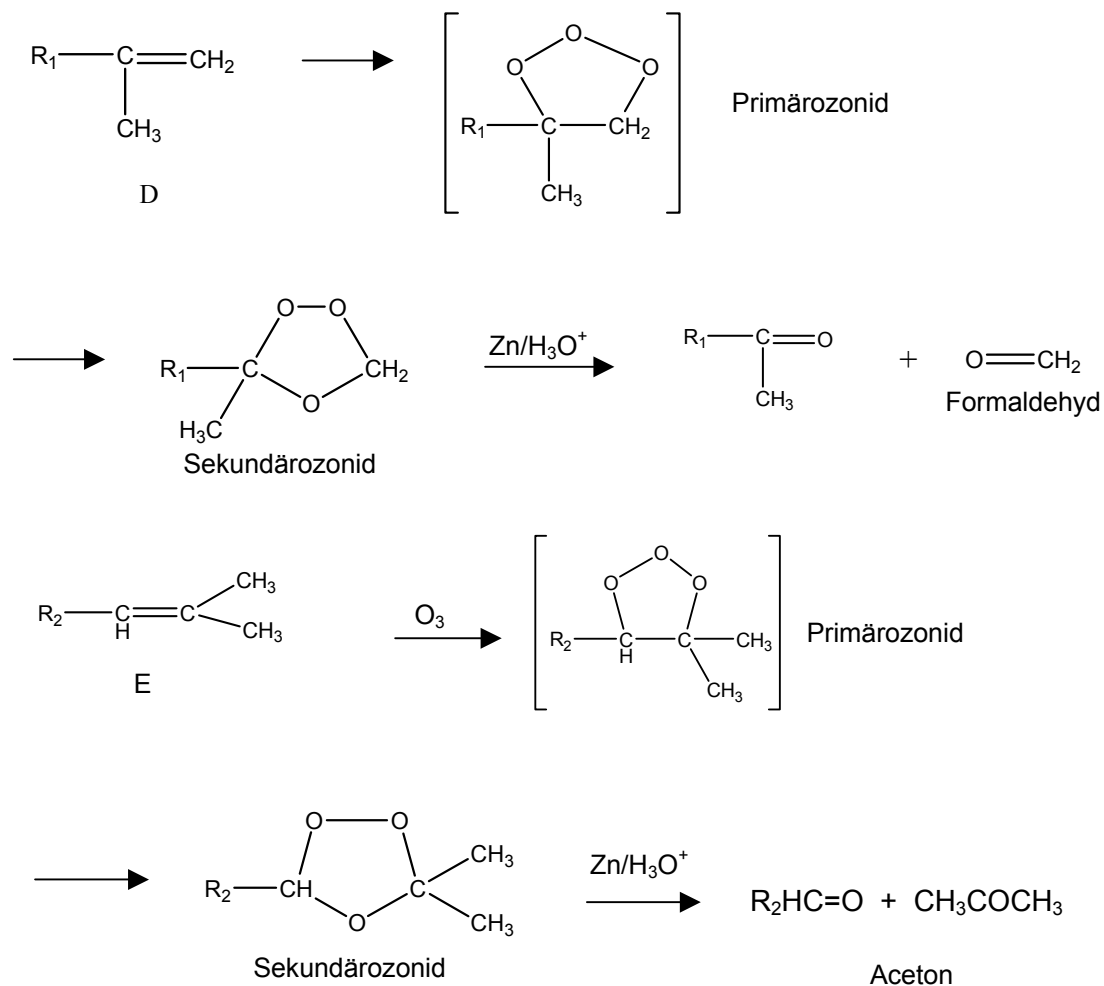
Lösungen 3.Runde, Klausur 1

b)



c) D und E sind Strukturisomere (Konstitutionsisomere).

d)



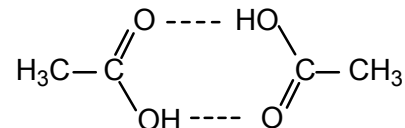
Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

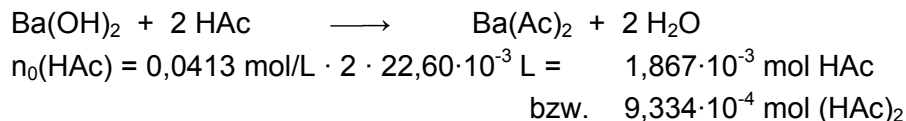
- a) C) b) D) c) C) d) A) e) A) f) B) g) E)

Lösung Aufgabe 3-12

- a) Die Carboxylgruppe enthält eine polare C-O – und eine polare OH – Gruppe. Die Moleküle der Säure können daher unter sich zwei Wasserstoffbrücken bilden und assoziieren:



- b) Bestimmung der Gesamtstoffmenge Essigsäure (HAc) durch die Titration:



Stoffmenge in der Gasphase nach $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$n(\text{HAc}) + n((\text{HAc})_2) = \frac{5,92 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 323,15 \text{ K}}$$

$$n(\text{HAc}) + n((\text{HAc})_2) = 1,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

x sei die Stoffmenge des zerfallenen Dimeren, dann ist

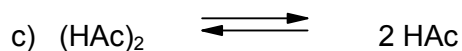
$$n((\text{HAc})_2) = n_0((\text{HAc})_2) - x \qquad n(\text{HAc}) = 2 \cdot x$$

$$n_0((\text{HAc})_2) - x + 2 \cdot x = 1,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x = 1,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 9,334 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \qquad x = 1,686 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n((\text{HAc})_2) = 7,648 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \qquad n(\text{HAc}) = 3,372 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Dissoziationsgrad } \alpha = \frac{n_0((\text{HAc})_2) - n((\text{HAc})_2)}{n_0((\text{HAc})_2)} \qquad \alpha = 0,181 \text{ bzw. } 18,1 \%$$



Die Partialdrücke verhalten sich wie die Stoffmengen:

$$p((\text{HAc})_2) = \frac{n((\text{HAc})_2)}{n((\text{HAc})_2) + n(\text{HAc})} \cdot p_{\text{gesamt}}$$

$$p(\text{HAc}) = \frac{n(\text{HAc})}{n((\text{HAc})_2) + n(\text{HAc})} \cdot p_{\text{gesamt}}$$

$$\begin{aligned} p((\text{HAc})_2) &= 5,92 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (7,648 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 1,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) & p((\text{HAc})_2) &= 4109 \text{ Pa} \\ p(\text{HAc}) &= 5,92 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot (3,372 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 1,102 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) & p(\text{HAc}) &= 1811 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{HAc})}{p((\text{HAc})_2)}$$

$$K_p = 798 \text{ Pa}$$

$$c = n/V$$

$$c((\text{HAc})_2) = 7,648 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,5 \text{ L}$$

$$c((\text{HAc})_2) = 15,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HAc}) = 3,372 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,5 \text{ L}$$

$$c(\text{HAc}) = 6,744 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_c = 2,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

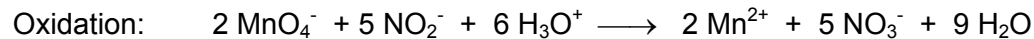
$$(\text{Oder } K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}, K_c = 798 \text{ Pa} \cdot (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 323,15 \text{ K})^{-1} = 0,297 \text{ mol/m}^3)$$

Lösung Aufgabe 3-13

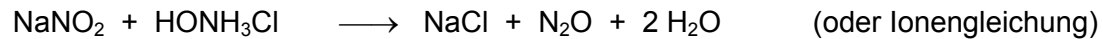
- a) Im zweiten Versuch wird überschüssiges Natriumnitrit oxidiert. Man kann dann berechnen, wieviel Natriumnitrit mit Hydroxylammoniumchlorid reagiert hat.

$$M(\text{NaNO}_2) = 69,00 \text{ g/mol} \quad n_0(\text{NaNO}_2) = 0,560 / 69,00 \text{ mol} = 8,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

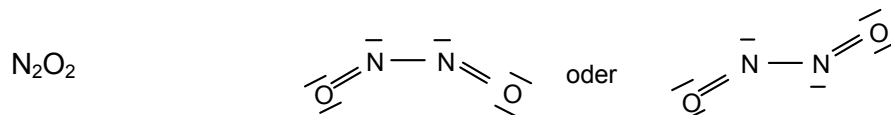
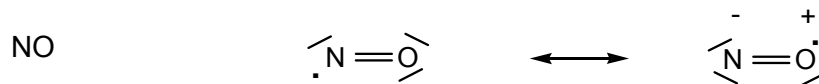
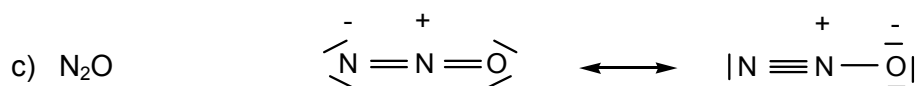
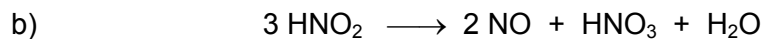
$$M(\text{HONH}_3\text{Cl}) = 69,50 \text{ g/mol} \quad n(\text{HONH}_3\text{Cl}) = 0,495 / 69,50 \text{ mol} = 7,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



Damit haben $2,5 \cdot (20,00 - 11,94) \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05 \text{ mol/L} = 1,0075 \cdot 10^{-3} \text{ mol NO}_2^-$ nicht reagiert, also haben Natriumnitrit und Hydroxylammoniumchlorid im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 reagiert.



Es handelt sich um Distickstoffmonoxid.



Moleküle von NO und NO₂ sind Radikale.

Lösung Aufgabe 3-14

a) Einsetzen der Tabellenwerte in die Geschwindigkeitsgleichung ergibt

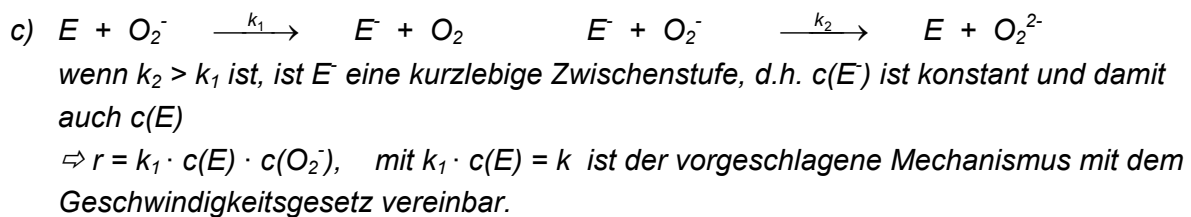
$$\begin{aligned} 3,85 \cdot 10^{-3} &= k \cdot (7,69 \cdot 10^{-6})^n \\ 1,67 \cdot 10^{-2} &= k \cdot (3,33 \cdot 10^{-5})^n \\ 0,100 &= k \cdot (2,00 \cdot 10^{-4})^n \end{aligned}$$

$$\frac{3,85 \cdot 10^{-3}}{1,67 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{7,69 \cdot 10^{-6}}{3,33 \cdot 10^{-5}} \right)^n \quad 0,231 = (0,231)^n \quad \Rightarrow \quad \mathbf{n = 1}$$

$$\frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{0,100} = \left(\frac{3,33 \cdot 10^{-5}}{2,00 \cdot 10^{-4}} \right)^n \quad 0,167 = (0,167)^n \quad \Rightarrow \quad \mathbf{n = 1}$$

b) $r = k \cdot c(\text{O}_2^-)$ $k = r / c(\text{O}_2^-)$

$k = 3,85 \cdot 10^{-3} / 7,69 \cdot 10^{-6}$	$k = 501 \text{ s}^{-1}$
$k = 1,67 \cdot 10^{-2} / 3,33 \cdot 10^{-5}$	$k = 502 \text{ s}^{-1}$
$k = 0,100 / 2,00 \cdot 10^{-4}$	$k = 500 \text{ s}^{-1}$
Mittelwert	$\mathbf{k = 501 \text{ s}^{-1}}$



d) $r = k_1 \cdot c(E) \cdot c(\text{O}_2^-)$ $r = k_1 \cdot [c_0(E) - c(E)] \cdot c(\text{O}_2^-)$ (*)
 steady state der Zwischenprodukte:
 $k_1 \cdot c(E) \cdot c(\text{O}_2^-) - k_2 \cdot c(E^-) \cdot c(\text{O}_2^-) = 0$
 $k_1 \cdot [c_0(E) - c(E)] \cdot c(\text{O}_2^-) - 2 \cdot k_1 \cdot c(E^-) \cdot c(\text{O}_2^-) = 0 \quad \Rightarrow \quad c(E^-) = 1/3 \cdot c_0(E)$
 eingesetzt in (*): $r = 2/3 \cdot k_1 \cdot c_0(E) \cdot c(\text{O}_2^-)$
 andererseits ist $r = k \cdot c(\text{O}_2^-)$
 $\Rightarrow \quad 2/3 \cdot k_1 \cdot c_0(E) = k$
 $k_1 = 3/2 \cdot 501 \text{ s}^{-1} / (0,400 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}) \quad \mathbf{k_1 = 1,88 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$
 $\mathbf{k_2 = 3,76 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$

Lösung Aufgabe 3-15

a) Bei der Herstellung einer idealen Mischung treten keine Mischungseffekte auf, d.h. das Volumen der Mischung ist die Summe der Einzelvolumina der Mischungsbestandteile, das gleiche gilt für die Innere Energie, es treten also keine Mischungsenthalpien auf. Der Dampfdruck einer idealen Mischung ist die Summe der Einzeldampfdrücke nach den entsprechenden Molenbrüchen (Raoult'sches Gesetz).

Damit das der Fall ist, müssen die Wechselwirkungsenergien der verschiedenen Teilchen untereinander gleich dem arithmetischen Mittel der Wechselwirkungsenergien zwischen den gleichartigen Teilchen sein.

- b) Um die Siedekurve zu erhalten, muss berechnet werden, welche Zusammensetzung die flüssige Phase für die verschiedenen Temperaturen haben muss, damit die Summe der Partialdrücke der Komponenten Benzol $p_{\text{Benzol}}(T)$ und m-Xylol $p_{\text{Xylol}}(T)$ den Gesamtdruck $p_{\text{gesamt}} = 101,3 \text{ kPa}$ ergibt:

$$p_{\text{Benzol}}(T) + p_{\text{Xylol}}(T) = 101,3 \text{ kPa} \quad (1)$$

Das Raoultsche Gesetz gilt über den gesamten Mischungsbereich:

$$p_{\text{Benzol}}(T) = p_{\text{Benzol}}^0(T) \cdot x_{\text{Benzol},l}(T) \quad p_{\text{Xylol}}(T) = p_{\text{Xylol}}^0(T) \cdot x_{\text{Xylol},l}(T) \quad (2)$$

Mit (1) und (2) und $x_{\text{Benzol},l} + x_{\text{Xylol},l} = 1$ ergibt sich

$$101,3 \text{ kPa} = p_{\text{Benzol}}^0(T) \cdot x_{\text{Benzol},l} + p_{\text{Xylol}}^0(T) \cdot (1 - x_{\text{Benzol},l}(T))$$

$$x_{\text{Benzol},l}(T) = \frac{101,3 \text{ kPa} - p_{\text{Xylol}}^0(T)}{p_{\text{Benzol}}^0(T) - p_{\text{Xylol}}^0(T)}$$

Die Kondensationskurve gibt die Zusammensetzung des Dampfes über der flüssigen Phase bei einer bestimmten Temperatur an:

$$x_{\text{Benzol},g}(T) = \frac{p_{\text{Benzol}}(T)}{p_{\text{gesamt}}} = \frac{p_{\text{Benzol}}^0(T) \cdot x_{\text{Benzol},l}(T)}{101,3 \text{ kPa}}$$

T in K	x_{Benzol} in der Flüssigkeit	x_{Benzol} in der Gasphase
353	1,00	1,00
363	0,70	0,94
373	0,48	0,84
383	0,31	0,71
393	0,18	0,53
403	0,08	0,28
412	0	0

Die Zeichnung enthält auch schon die Lösungen zu c), d) und e).

- c) siehe Diagramm

- d) Berechnung des Molenbruchs von Benzol:

$$M_{\text{Benzol}} = 78,10 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Xylol}} = 106,15 \text{ g/mol}$$

$$x_{\text{Benzol}} = \frac{n_{\text{Benzol}}}{n_{\text{Benzol}} + n_{\text{Xylol}}}$$

$$x_{\text{Benzol}} = \frac{\frac{1}{M_{\text{Benzol}}}}{\frac{1}{M_{\text{Benzol}}} + \frac{1,5}{M_{\text{Xylol}}}}$$

$$x_{\text{Benzol}} = 0,475$$

Wird dieses Gemisch auf 388 K erhitzt, erreicht man das Zweiphasengebiet und es liegen Flüssigkeit und Gasphase unterschiedlicher Zusammensetzung im Gleichgewicht vor. Die Molenbrüche können aus dem Phasendiagramm abgelesen werden:

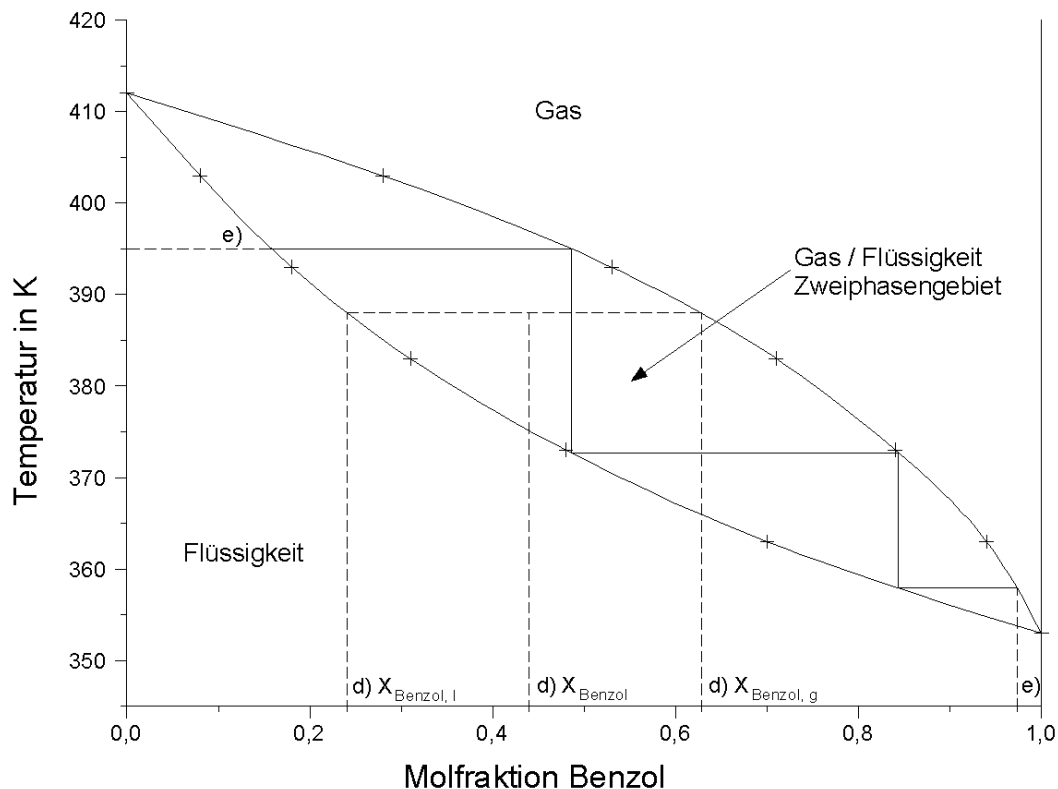
$$x_{\text{Benzol, l}} = 0,24$$

$$x_{\text{Benzol, g}} = 0,63 \quad (\text{Diese Genauigkeit kann aus dem Diagramm nicht erzielt werden.})$$

- e) Der Molenbruch von Benzol lässt sich aus der Zeichnung ablesen, wenn die den drei Kolonnenböden entsprechenden Siede- und Kondensationsvorgänge in das Diagramm eingezeichnet wurden:

$$x_{\text{Benzol nach der Destillation}} = 0,97 \quad (x_{\text{Xylol nach der Destillation}} = 0,03)$$

Das entspricht einer Reinheit von 97 % bezogen auf die Stoffmengen.



Lösung Aufgabe 3-16

- a) Als van der Waals Kräfte bezeichnet man anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen molekularen Gebilden ausgenommen Bindungsbildung und elektrostatische Wechselwirkungen von Ionen oder ionischen Gruppen untereinander oder mit neutralen Molekülen.

Typen:

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

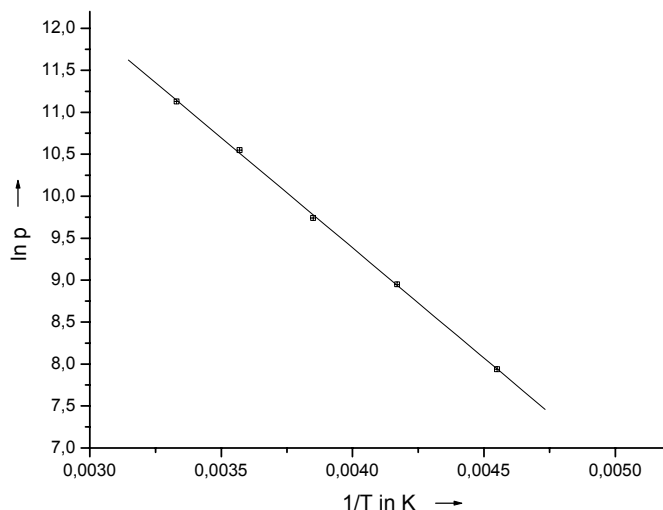
- Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen permanenten elektrischen Momenten wie den Dipolmomenten.
- Induktionswechselwirkung (Debye-Kräfte), die dadurch hervorgerufen werden dass das permanente elektrische Moment eines Moleküls ein Dipolmoment in einem anderen Molekül induziert.
- Dispersionswechselwirkung (London-Kräfte) existiert zwischen allen Atomen und Molekülen und kommt durch Ladungsdichtefluktuationen in benachbarten Molekülen zustande.

b) Ein spontaner Prozess erfordert eine negative freie Reaktionsenthalpie, $\Delta G < 0$. Da die translatorischen Freiheitsgrade durch die Adsorption reduziert werden ist auch die Entropie negativ, $\Delta S < 0$. Wegen $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ muss die Reaktionsenthalpie ΔH ebenfalls negativ sein. Chemisorption ist demnach ein exothermer Prozess.

c) Zur Trennung von chemischen Bindungen müssen Energien von ca. 300 kJ/mol aufgewendet werden, während die intermolekularen Bindungsenergien von van der Waals Kräften meist unterhalb 20 kJ/mol liegen. Chemisorption hat also die höhere Größenordnung.

d)

T in K	220	240	260	280	300
p in Pa	2800	7700	17000	38000	68000
ln p	7,94	8,95	9,74	10,55	11,13
1/T in K ⁻¹	$4,55 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$



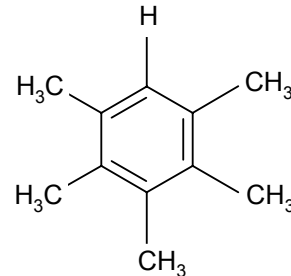
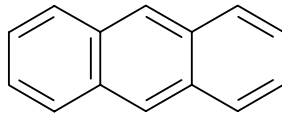
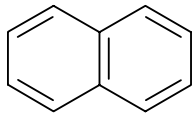
$$m \approx \frac{11,13 - 7,94}{3,33 \cdot 10^{-3} - 4,55 \cdot 10^{-3}} \text{ K}$$

$$\Delta H_{ads}^0 / R \approx - 2615 \text{ K}$$

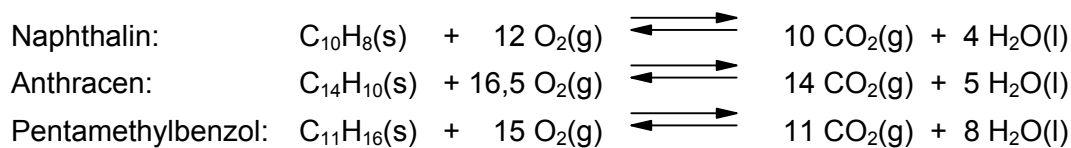
$$\Delta H_{ads}^0 \approx - 21,7 \text{ kJ}$$

Lösung Aufgabe 3-17

a)



(oder mesomere Strukturen)



- b) Da im Kalorimeter konstantes Volumen herrscht, wird bei diesem Experiment die Änderung der inneren Energie $\Delta_c U$ in Form von Reaktionswärme Q_c gemessen. Bei der Ermittlung der Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H(\text{Aromat})$ ist deshalb auch die Volumenarbeit (Reaktionsvolumen V_c der gasförmigen Komponenten) zu berücksichtigen. Die Stoffmengenänderungen der Gase, $\Delta n(\text{g})$, betragen (bezogen auf die Verbrennung von 1 mol Aromat) bei Naphthalin -2 mol, bei Anthracen -2,5 mol, bei Pentamethylbenzol -4 mol.

$Q_c - Q_c(\text{Draht})$ ist die Änderung der Inneren Energie der verbrannten Aromatenportion.

$$\Delta_c U = \frac{Q_c - Q_c(\text{Draht})}{n(\text{Aromat})} = \Delta_c H(\text{Aromat}) - p \cdot V_c \quad p \cdot V_c = \Delta n(\text{g}) \cdot R \cdot T$$

$$\Delta_c H(\text{Aromat}) = \frac{Q_c - Q_c(\text{Draht})}{n(\text{Aromat})} + \Delta n(\text{g}) \cdot R \cdot T$$

$$n(\text{Naphthalin}) = 0,7002 \text{ g} / 128,18 \text{ g/mol} = 5,463 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Anthracen}) = 0,6653 \text{ g} / 178,24 \text{ g/mol} = 3,733 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Pentamethylbenzol}) = 0,6409 \text{ g} / 148,27 \text{ g/mol} = 4,323 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta_c H(\text{Naphthalin}) = [(-28190 + 30) / 5,463 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 8,314 \cdot 298,15] \text{ J/mol} = \mathbf{-5159,6 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_c H(\text{Anthracen}) = \mathbf{-7052,8 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_c H(\text{Pentamethylbenzol}) = \mathbf{-6459,1 \text{ kJ/mol}}$$

c) $\Delta_f H(\text{Naphthalin}) = -\Delta_c H + 10 \cdot \Delta_f H(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{81,0 \text{ kJ/mol}}$

$$\Delta_f H(\text{Anthracen}) = -\Delta_c H + 14 \cdot \Delta_f H(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{114,3 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_f H(\text{Pentamethylbenzol}) = -\Delta_c H + 11 \cdot \Delta_f H(\text{CO}_2) + 8 \cdot \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{-156,6 \text{ kJ/mol}}$$

d)

$\Delta_c H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	C-H (-226,1)	C-C -206,4	C=C ₍₂₎ R) -491,5	C=C ₍₃₎ R) -484,4	C=C ₍₄₎ -483,2	6-Rg -4,2	Verz. +7,2	$\Delta_s H$	$\Delta_c H$
Naphthalin	8	6	4		1	2	2	66,5	- 5423,9
mesomeres	8	6	3	2		2	2	66,5	- 5418,0
Anthracen	10	9	4	2	1	3	4	93,4	- 7427,0
mesomeres	10	9	3	4		3	4	93,4	- 7421,1
Pentamethylb.	16	8		1	2	1		61,1	- 6662,7

$$\text{Mittelwert } \Delta_c H(\text{Naphthalin}) = - 5421,0 \text{ kJ/mol } (- 5423,9 / - 5418,0)$$

$$\text{Mittelwert } \Delta_c H(\text{Anthracen}) = - 7424,1 \text{ kJ/mol } (- 7427,0 / - 7421,1)$$

$$\Delta_c H(\text{Pentamethylbenzol}) = - 6662,7 \text{ kJ/mol}$$

- e) Naphthalin weist praktisch eine um 261,4 (264,3 / 258,4) kJ/mol positivere Verbrennungsenthalpie auf als es das Inkrementensystem ergibt. Dieser Betrag liegt in der Mesomeriestabilisierung begründet, 26,1 (26,4 / 25,8) kJ/mol je π -Elektron.

Bei Anthracen beträgt der Enthalpieunterschied 371,3 (374,2 / 368,3) kJ/mol, also 26,5 (26,7 / 26,3) kJ/mol je π -Elektron.

Es kann von einer Mesomeriestabilisierung von ungefähr -26,3 kJ/mol je π -Elektron ausgegangen werden.

- f) Bei Pentamethylbenzol beträgt der Unterschied zwischen theoretischer und praktischer Verbrennungsenthalpie 203,6 kJ/mol, obwohl für 6 π -Elektronen nur ein Mesomeriebeitrag von 26,3 kJ/mol $\cdot 6 = 157,8$ kJ/mol zu erwarten wäre. Die Differenz (45,8 kJ/mol) ist auf Hyperkonjugation mit 5 Methylgruppen zurückzuführen (~9 kJ/mol Stabilisierung je hyperkonjugierter Methylgruppe).

Lösung Aufgabe 3-18

- a) Aus den Angaben zur Verbrennung von A ergibt sich für das Gas C Kohlenstoffdioxid und für die Flüssigkeit D Wasser.

Dabei lässt sich das Verhältnis von C zu H zu O bestimmen:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{C}_A), \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{H}_A), \quad n(\text{O}_A) = n(\text{H}_2\text{O})$$

$$n(\text{O}_A) : n(\text{C}_A) : n(\text{H}_A) = 1 : 1 : 2$$

Summenformel für A: (CH₂O)

1. Möglichkeit: Kohlenhydrate unwahrscheinlich, da z.B. B laut Angabe optisch inaktiv und flüchtig ist.

2. Möglichkeit: Polymerisat von Formaldehyd

A = $(\text{CH}_2\text{O})_n$ Paraformaldehyd

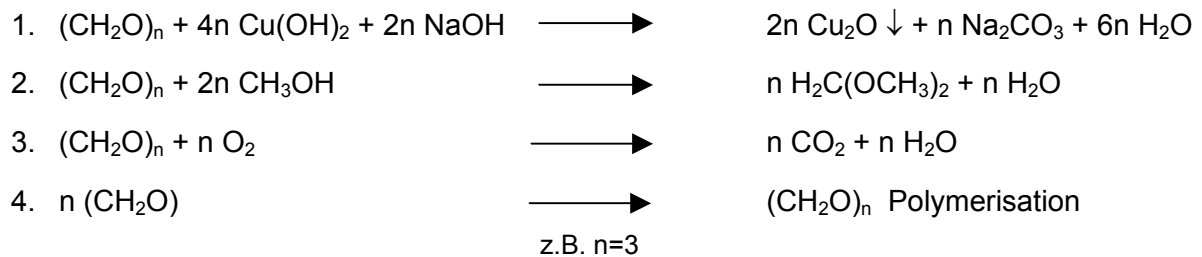
B = $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ Formaldehyd-Dimethylacetal oder Dimethoxymethan

C = CO_2 Kohlenstoffdioxid

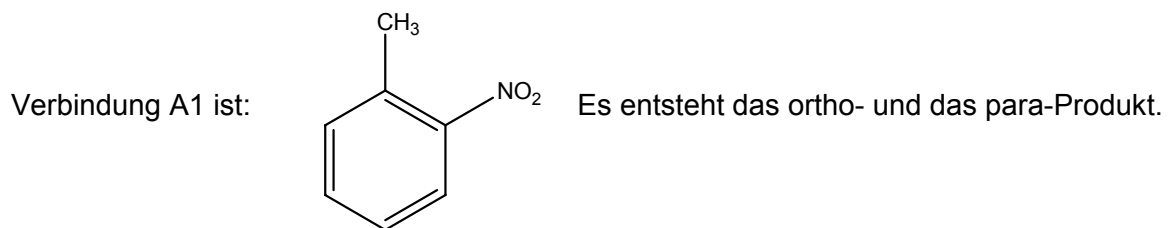
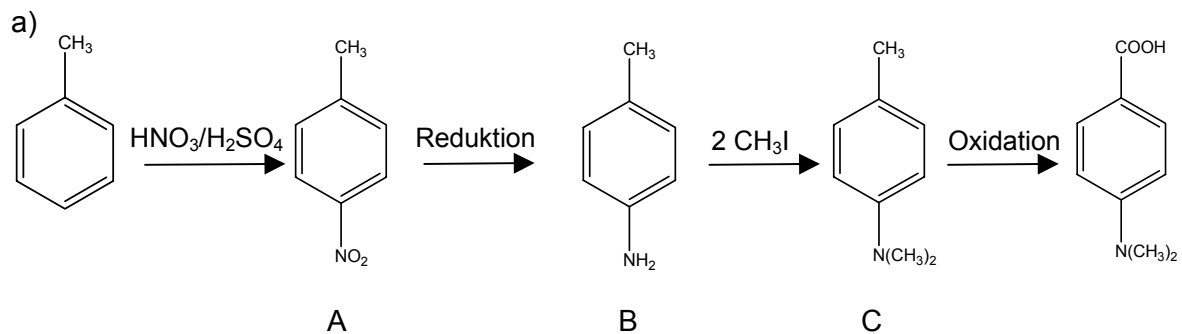
D = H_2O Wasser

E = CH_2O Formaldehyd

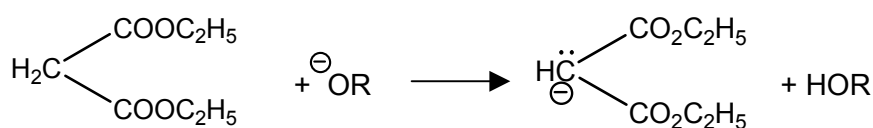
b)



Lösung Aufgabe 3-19

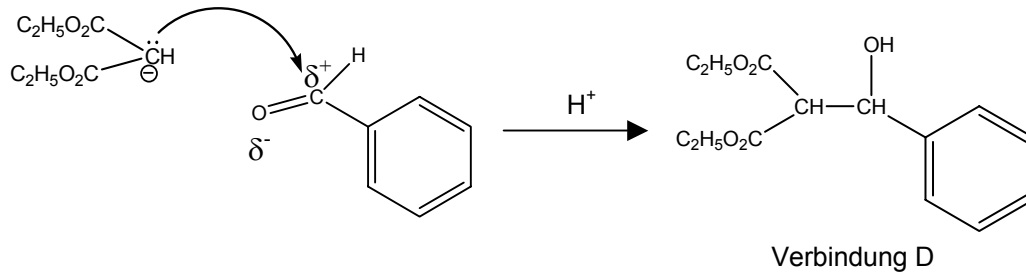


b) Bildung eines Carbanions:

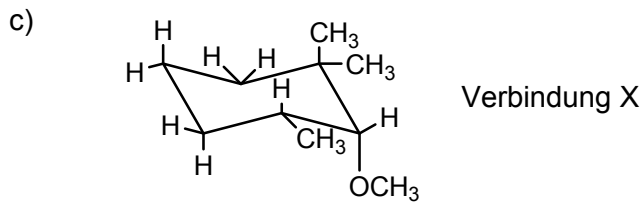
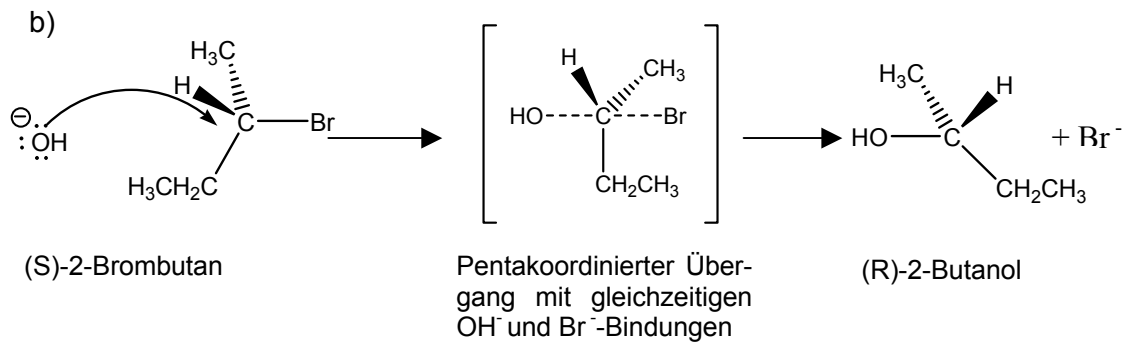
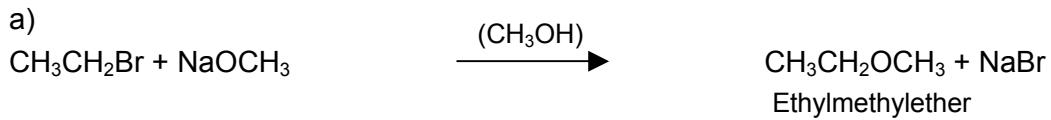


Verbindung Z

Carbanion addiert sich nucleophil an das positiviert C-Atom der Carbonylgruppe:

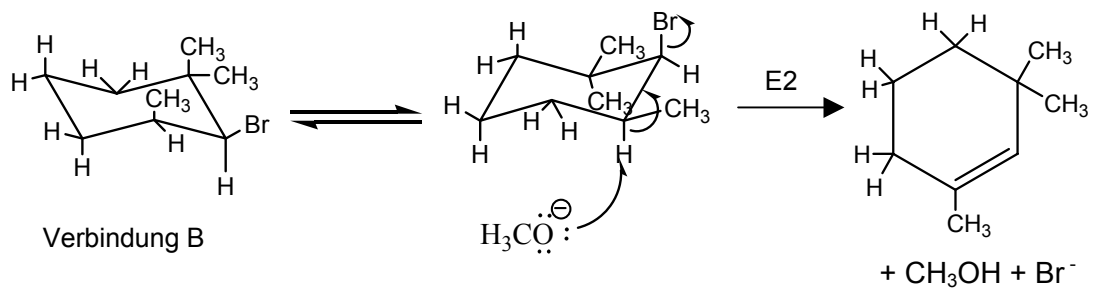


Lösung Aufgabe 3-20



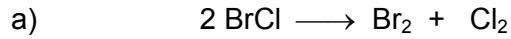
d) Verbindung A und B sind Diastereoisomere.

e) Eine Eliminierung (E2) hat zur Bildung von Y aus B stattgefunden.
Diese ist (im Gegensatz zur Reaktion mit der Verbindung A) möglich, da Verbindung B ein anti-periplanare Stellung zur Eliminierung von HBr eingehen kann.



Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 4-1



b) $Q = \frac{0,25 \cdot 0,25}{0,25^2} = 1 \neq K_c$

c) $Q < K_c \Rightarrow$ in Richtung der Produkte (nach rechts)

d) Da $\Delta n = 0$ ist, ist $K_c = K_p = 32$ ($= K_{th}$)

e) Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c(\text{BrCl}) = 0,25 \text{ mol/L} - 2 \cdot y$$

$$c(\text{Br}_2) = c(\text{Cl}_2) = 0,25 \text{ mol/L} + y$$

$$32 = \frac{(0,25 \text{ mol/L} + y)^2}{(0,25 \text{ mol/L} - 2y)^2}$$

$$y = 0,0945 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{BrCl}) = 0,061 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Br}_2) = c(\text{Cl}_2) = 0,345 \text{ mol/L}$$

f) $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q, \quad Q = 1$$

$$\Rightarrow \Delta G = RT \cdot \ln \frac{Q}{K_{th}}$$

$$\Delta G = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 773,15 \text{ K} \cdot \ln (1/32)$$

$$\Delta G = -22,3 \text{ kJ/mol}$$

Lösung Aufgabe 4-2

a) Nach Bragg gilt $n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta$; hier mit $n = 1$
 $\sin \vartheta = \lambda / (2a) \quad \vartheta = 8,63^\circ$

b) Für die Grundfläche der Elementarzelle ergibt sich $A = b \cdot c \cdot \sin \beta$ und damit für das Gesamtvolumen
 $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$.

c) Dichte = $\frac{m(\text{Elementarzelle})}{V(\text{Elementarzelle})} \Rightarrow m(\text{Elementarzelle}) = \rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$

$$m(\text{Elementarzelle}) = 2,9 \text{ g/cm}^3 \cdot 5,13 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 8,89 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 19,00 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \sin 95^\circ$$

$$m(\text{Elementarzelle}) = 2,50 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

$$\text{Andererseits ist } m(\text{Elementarzelle}) = \frac{M(\text{Paragonit})}{N_L} \cdot z$$

mit $M(\text{Paragonit}) = \text{Molmasse (Paragonit)} = 382,22 \text{ g/mol}$,
 $z = \text{Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle}$,
 $N_L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Lösungen 4.Runde

$$2,51 \cdot 10^{-21} \text{ g} = \frac{382,22 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot z \quad z = 3,94 \approx 4.$$

$$\text{Die Anzahl } n \text{ der Al-Atome in der Elementarzelle} = 3 \cdot z \quad \mathbf{n = 12.}$$

Lösung Aufgabe 4-3

In dieser Beispiellösung werden als zusätzliche Chemikalien HNO_3 und NH_4CN gewählt. Somit sind zum Beispiel die folgenden Gase darstellbar:

Nr.	Gas	Edukte	Produkte
1	HCl	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	$\xrightarrow{\Delta H} \text{HCl}_{(\text{g})} \uparrow$
2	Cl_2	$16 \text{ HCl}_{(\text{aq})} + 2 \text{ KMnO}_4$	$\longrightarrow 5 \text{ Cl}_2 \uparrow + 2 \text{ MnCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ KCl}$
3	H_2	$2 \text{ HCl}_{(\text{aq})} + \text{Zn}$	$\longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{ZnCl}_2$
4	HCN	$\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{CN}$	$\longrightarrow \text{HCN} \uparrow + \text{NH}_4\text{Cl}$
5	H_2S	$\text{Zn} + \text{S}$ $\text{ZnS} + 2 \text{ HCl}_{(\text{aq})}$	$\longrightarrow \text{ZnS}$ $\longrightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow + \text{ZnCl}_2$
6	SO_2	$3 \text{ S} + 4 \text{ KMnO}_4$	$\xrightarrow{\Delta H} 3 \text{ SO}_2 \uparrow + 4 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ K}_2\text{O}$
7	O_2	KMnO_4	$\xrightarrow{\Delta H} \frac{1}{2} \text{ O}_2 \uparrow + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO}_2$
8	NO	$4 \text{ Cu} + 4 \text{ HNO}_3_{(\text{aq})}$ $2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ NO} + 2 \text{ KOH}_{(\text{aq})}$	$\longrightarrow 2 \text{ NO}_2 \uparrow + 2 \text{ NO} \uparrow + 4 \text{ CuO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ $\longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + 2 \text{ NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
9	NO_2	$2 \text{ NO}_2 + 2 \text{ NO}$ (aus Nr. 8) + O_2 (aus Nr. 7)	$\longrightarrow 4 \text{ NO}_2 \uparrow$
10	NH_3	$\text{NH}_4\text{CN} + \text{KOH}$	$\longrightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$
11	N_2O	NH_3 (aus Nr. 10) + HNO_3 NH_4NO_3	$\longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ $\xrightarrow{\Delta H} \text{N}_2\text{O} \uparrow + 2 \text{ H}_2\text{O}$
12	NOCl	2 NO (aus Nr. 8) + Cl_2 (aus Nr. 2)	$\longrightarrow 2 \text{ NOCl} \uparrow$ (oder in Ionenschreibweise)

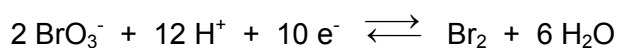
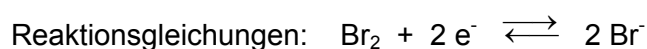
Lösung Aufgabe 4-4

a) Oxidationszahlen: BrO_3^- (+V), BrOH (+I), Br_2 (0), Br^- (-I)

$$\text{pH} = 0: \quad E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = \frac{1,61 \text{ V} \cdot 1 + 1,45 \text{ V} \cdot 4}{5} = 1,48 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14: \quad E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = \frac{0,46 \text{ V} \cdot 1 + 0,49 \text{ V} \cdot 4}{5} = 0,48 \text{ V}$$

(Die Faktoren 1, 4 und 5 beziehen sich auf die Anzahl der übertragenen Elektronen)



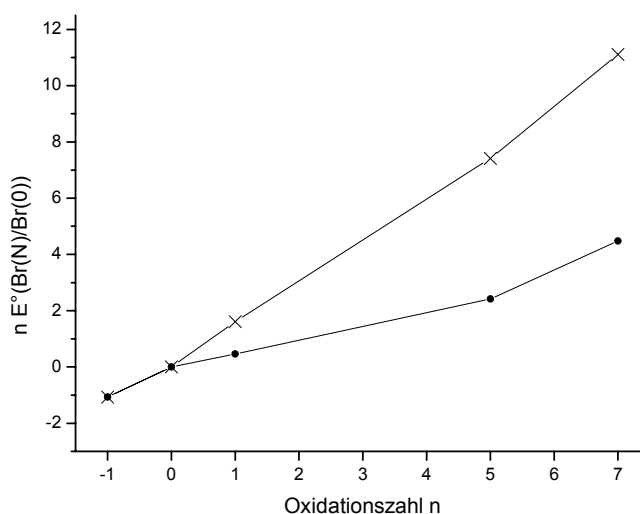
Lösungen 4.Runde

Das obere Gleichgewicht wird durch $c(H^+)$ nicht beeinflusst, deshalb ist E° dafür bei $pH = 0$ und $pH = 14$ gleich.

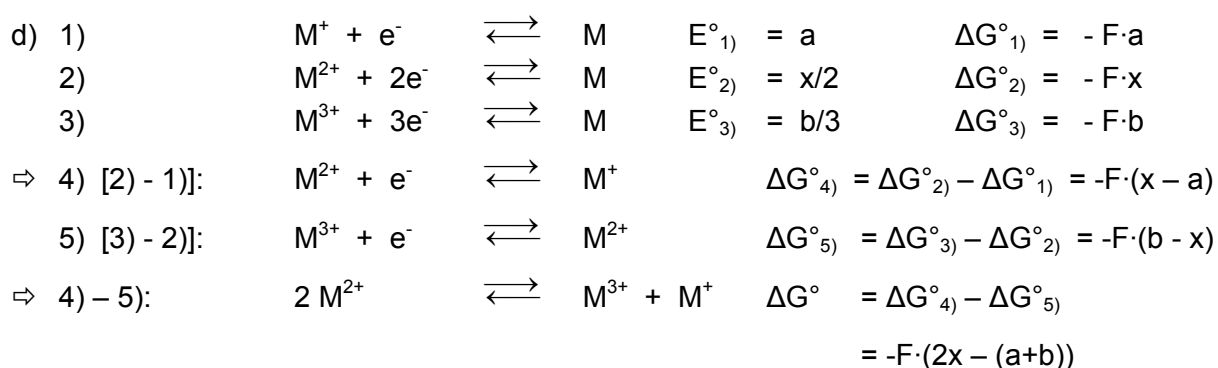
Das untere Gleichgewicht wird durch den pH -Wert beeinflusst. Bei sonst gleichen Konzentrationen ist für das Standardpotential $c(H^+)$ unterschiedlich, somit auch ΔG° und folglich ΔE° .

b)

	$(BrO_4^-/Br_2) = (Br(7)/Br(0))$	$(BrO_3^-/Br_2) = (Br(5)/Br(0))$	$(BrO^-/Br_2) = (Br(1)/Br(0))$	$(Br_2/Br_2) = (Br(0)/Br(0))$	$(Br^-/Br_2) = (Br(-1)/Br(0))$
N	7	5	1	0	-1
n	7	5	1	0	1
E° bei $pH=0$	1,59	1,48 V	1,61 V	0	- 1,07 V (!)
$n \cdot E^\circ$ bei $pH=0$	11,11	7,41 V	1,61 V	0	- 1,07 V
E° bei $pH=14$	0,64	0,48 V	0,46 V	0	- 1,07 V
$n \cdot E^\circ$ bei $pH=14$	4,48	2,42 V	0,46 V	0	- 1,07 V



c) $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ(X(N)/X(0))$



Die Disproportionierung läuft ab, wenn $\Delta G^\circ < 0$ ist $\Leftrightarrow 2x > (a + b) \Leftrightarrow x > (a + b)/2$.

Wird diese Bedingung nicht erfüllt,

ist $x < (a + b)/2$, läuft die Reaktion von rechts nach links ab, es kommt also zur Komproportionierung,

oder es ist $x = (a + b)/2$, dann ist bei Standardbedingungen keine Reaktion zu beobachten.

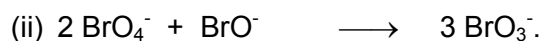
Im Frostdiagramm ist das bequem daran zu erkennen, ob der mittlere Punkt oberhalb (Disproportionierung), unterhalb (Komproportionierung) oder auf der Verbindungslinie der benachbarten Punkte liegt.

- e) Nach den Kriterien von d) disproportioniert Brom im Alkalischen, nicht aber im Sauren.

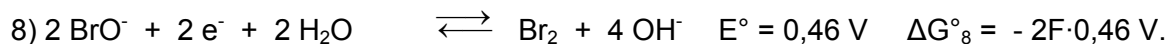
Disproportionierung:



Komproportionierung;



Gleichgewichtskonstante für (i):



Für (i) $[\frac{1}{2} \cdot 7) - \frac{1}{2} \cdot 8)]$ ergibt sich dann $\Delta G^\circ = -F \cdot (1,07 - 0,46) = -58,86 \text{ kJ/mol}$.

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad K = 2,05 \cdot 10^{10}$$

Lösung Aufgabe 4-5



$$M(\text{KIO}_3) = 214 \text{ g/mol} \quad n(\text{KIO}_3) = 0,108/214 \text{ mol},$$

$$\text{daraus entstehen} \quad n(\text{I}_2) = 3 \cdot n(\text{KIO}_3) = 3 \cdot 0,108/214 \text{ mol},$$

$$\text{diese verbrauchen} \quad n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 2 \cdot 3 \cdot 0,108/214 \text{ mol},$$

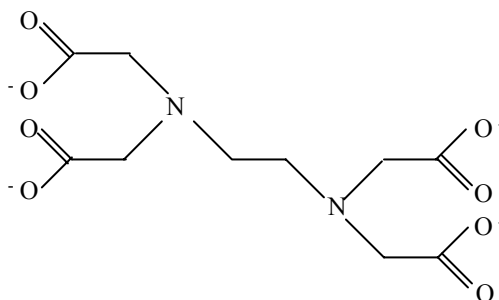
die in 20·15,95 mL Lösung enthalten sind:

$$20 \cdot 15,95 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Lösung}) = 2 \cdot 3 \cdot 0,108/214 \text{ mol},$$

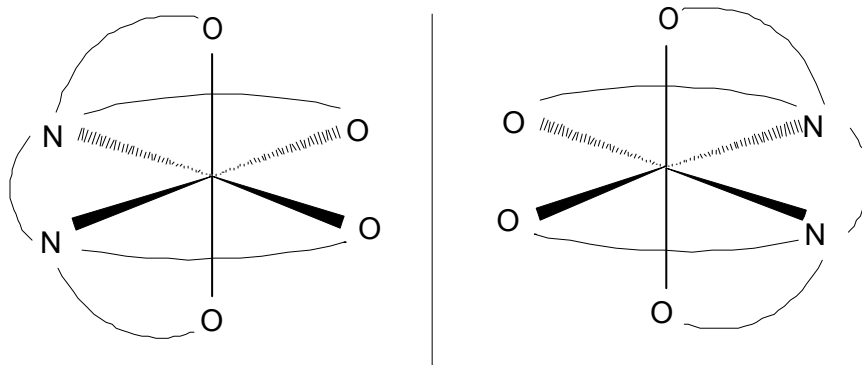
$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{Lösung}) = 0,00949 \text{ mol/L} \approx 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Lösungen 4.Runde

- b) 6 Koordinationsstellen
(2·N und 4·O⁻)



- c)



(Bögen zwischen zwei N-Atomen:
zwischen N- und O-Atomen:

- CH₂ - CH₂ - ,
- CH₂ - CO - .)

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

- d) Bestimmung 1: $\text{EDTA}^{4-} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{CuEDTA}^{2-}$
 $\text{EDTA}^{4-} + \text{La}^{3+} \longrightarrow \text{LaEDTA}^{-}$
 Bestimmung 2: $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^{-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{CuI}$
 $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{I}^{-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

- e) Bestimmung 2 liefert die Kupfermenge, Bestimmung 1 die Summe der Kupfer- und Lanthanmenge ($M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$), $M(\text{La}) = 138,91 \text{ g/mol}$).

Kupfermasse in der Stammlösung:

$$10,50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} \cdot 4 \cdot 10 \cdot 63,55 \text{ g/mol} = \mathbf{0,267 \text{ g Kupfer}}$$

Lanthanmasse in der Stammlösung:

$$(11,76 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} - 10,50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} \cdot 4) \cdot 10 \cdot 138,91 \text{ g/mol} \\ = \mathbf{1,050 \text{ g Lanthan}}$$

Lösungen 4.Runde

$$\begin{aligned}
 \text{f) } n(\text{La}) &= (11,60 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} - 10,50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} \cdot 4) \cdot 10 = 7,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 n(\text{Cu}) &= 10,50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} \cdot 4 \cdot 10 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 n(\text{La}) : n(\text{Cu}) &= 7,56 : 4,2 = x : 1 & \mathbf{x = 1,8} & \mathbf{La_{1,8}Ba_{0,2}CuO_4} .
 \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe 4-6

$$\begin{aligned}
 \text{a) Anzahl der } \pi\text{-Elektronen:} & \quad \mathbf{= 2 \cdot x + 10} \\
 \text{Anzahl der Bindungen:} & \quad \mathbf{b = 2 \cdot x + 8} \\
 \text{Anzahl besetzter Orbitale:} & \quad \mathbf{N = (2 \cdot x + 10)/2 = x + 5}
 \end{aligned}$$

$$\text{b) } \Delta E = E_{N+1} - E_N = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot [(N+1)^2 - N^2] = \frac{h^2 \cdot (2N+1)}{8 \cdot m \cdot (b \cdot l + \gamma)^2}$$

$$N = x + 5 \quad b = 2 \cdot x + 8$$

$$\lambda_{\max} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{8 \cdot m \cdot c \cdot [(2x+8) \cdot l + \gamma]^2}{h \cdot (2x+11)}$$

$$\text{c) } x = 0: \quad 592,2 \text{ nm} = \frac{8 \cdot m \cdot c \cdot [8 \cdot l + \gamma]^2}{h \cdot 11} \quad \Leftrightarrow \quad 8 \cdot l + \gamma = 1,405 \text{ nm}$$

$$x = 1: \quad 706,0 \text{ nm} = \frac{8 \cdot m \cdot c \cdot [10 \cdot l + \gamma]^2}{h \cdot 13} \quad \Leftrightarrow \quad 10 \cdot l + \gamma = 1,668 \text{ nm}$$

Lösung

$$\mathbf{l = 0,131 \text{ nm}}$$

$$\mathbf{\gamma = 0,352 \text{ nm}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{d) } \Delta E &= E_{N+k} - E_N & N &= x + 5 & b &= 2 \cdot x + 8 \\
 \Rightarrow \lambda &= \frac{8 \cdot m \cdot c \cdot [(2x+8) \cdot l + \gamma]^2}{k \cdot h \cdot (2x+10+k)}
 \end{aligned}$$

Setzt man hier $x = 3$ und $k = 2$ ein, so ergibt sich $\lambda = 438,4 \text{ nm}$, eine gute Näherung, q.e.d.

Lösung Aufgabe 4-7

- a) $m/z = 98$ $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$
 $m/z = 99$ $^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$
 $m/z = 100$ $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$
 $m/z = 101$ $^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$
 $m/z = 102$ $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$ $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$
 $m/z = 103$ $^{29}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$
 $m/z = 104$ $^{30}\text{Si}^{37}\text{Cl}_2$

Insgesamt maximal 7 Peaks

- b) $M = 49$ $^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$ $0,989 \cdot 0,99985^2 \cdot 0,7577$ $= 0,7491$
 $M+1 = 50$ $^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$ $0,011 \cdot 0,99985^2 \cdot 0,7577$ $= 0,00833$
 $^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ $0,989 \cdot 0,99985 \cdot 0,00015 \cdot 0,7577$ $= 0,00011$
 $^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ $= 0,00011$
 $= 0,00855$

- c) Rel. Intensität von $M+1 = 50$: $(0,00855/0,7491) \cdot 100\%$ $= 1,14\%$

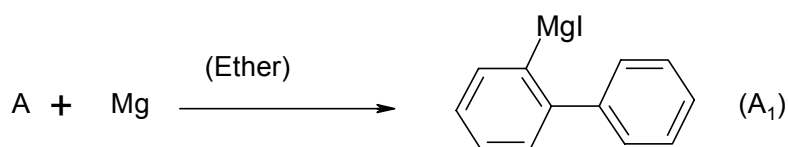
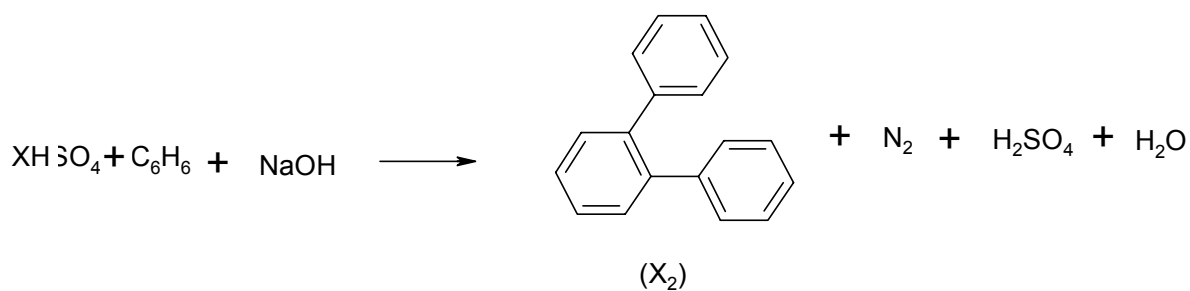
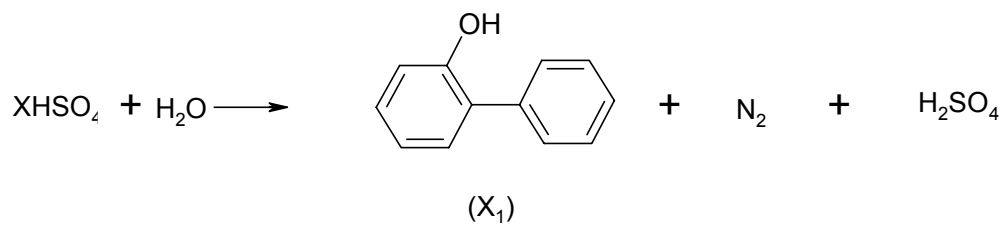
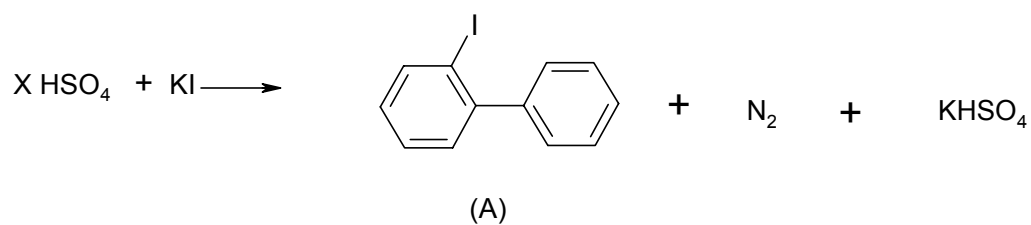
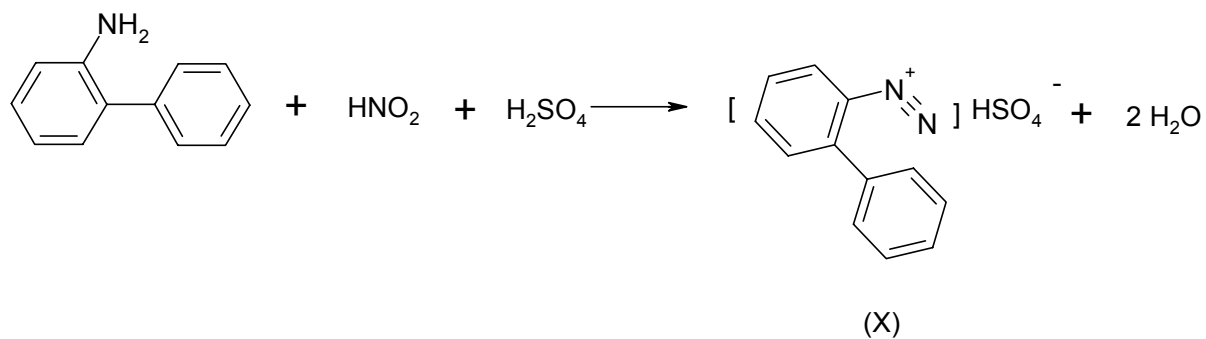
- d) Basispeak $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^+$ $M = 46$ nur (B), (C), (D) erfüllen diese Bedingung,
 wegen $80,1 \cdot 24,23 > 19,9 \cdot 75,77$ ist der Peak für $^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}$ ($M+2=48$) der mit der zweitgrößten Intensität
 nur (C) und (D) erfüllen diese Bedingung,
 die rel. Intensität dafür beträgt $(0,801 \cdot 0,2423)/(0,801 \cdot 0,7577) \cdot 100\% = 32\% \Rightarrow \mathbf{C}$

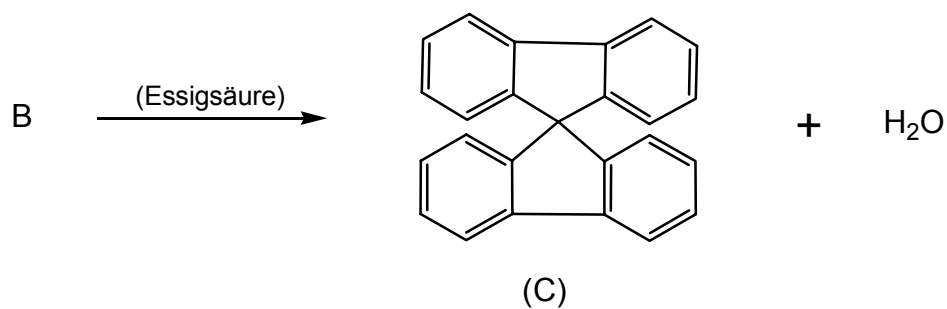
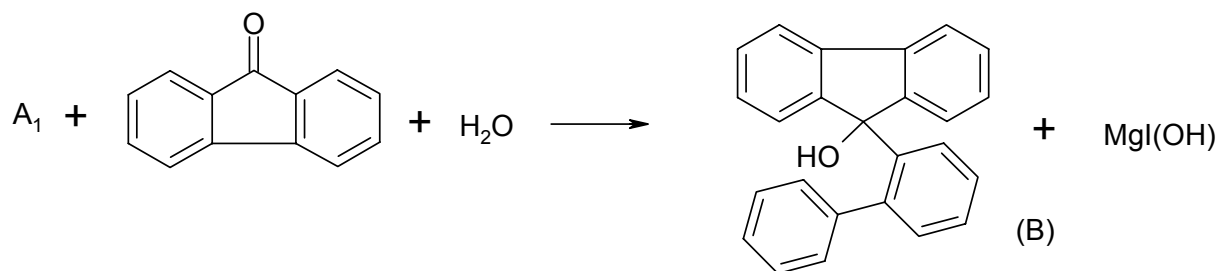
- e) Gesucht ist das Fragment mit $\text{Intensität}(M+1)/\text{Intensität}(M) = 0,0115$

N_2^+	M: $^{14}\text{N}_2^+$ $(0,99634)^2$ $= 0,9927$
	M+1: $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ und $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$ $2 \cdot 0,99634 \cdot 0,00366$ $= 0,007193$
	M/M+1 $= 0,00735$
CO^+	M: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ $0,989 \cdot 0,99762$ $= 0,9866$
	M+1: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ und $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$ $0,011 \cdot 0,99762 + 0,989 \cdot 0,00038$ $= 0,01135$
	M/M+1: $= 0,0115$
CH_2N^+	M: $^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{14}\text{N}^+$ $0,989 \cdot 0,99985^2 \cdot 0,99634$ $= 0,9851$
	M+1: $^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{14}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{14}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{14}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{15}\text{N}^+$ $0,011 \cdot 0,99985^2 \cdot 0,99634 + 2 \cdot 0,989 \cdot 0,99985 \cdot 0,00015 \cdot 0,99634 +$ $0,989 \cdot 0,99985^2 \cdot 0,00366$ $= 0,01487$
	M/M+1: $= 0,0151$

Nur CO^+ kommt in Frage

Lösung Aufgabe 4-8



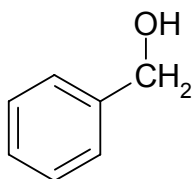


Lösung Aufgabe 4-9

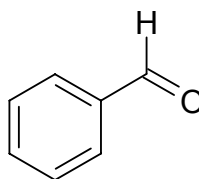
a) Zuordnungen zum Referenzspektrum:

- $\delta = 2,05$ (3 Protonen; CH₃-Gruppe)
- $\delta = 3,66$ (2 Protonen; CH₂-Gruppe)
- $\delta = 7,17$ (5 Protonen; 5 x CH-Gruppe)

b) Strukturformeln und Namen der Verbindungen A und B:

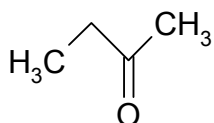


(A) Benzylalkohol



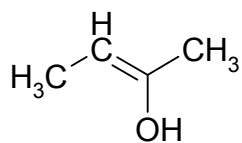
(B) Benzaldehyd

c) Strukturformel und Name von C:

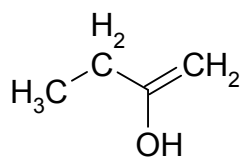


(C) Ethylmethyleton

d) Tautomere Formen von Verbindung C:

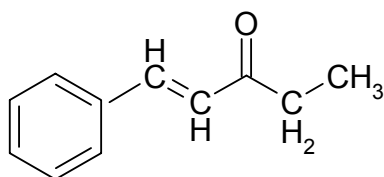


C1/C2

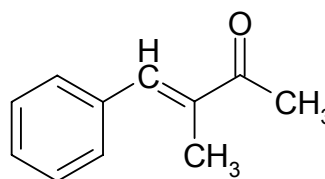


C1/C2

e) Strukturformeln von D und E (Aldolkondensation):



Verbindung D



Verbindung E

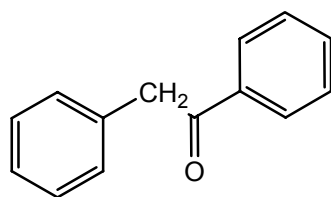
f) Zuordnung zum Spektrum IV:

Verbindung E wird durch das Spektrum IV wiedergegeben.

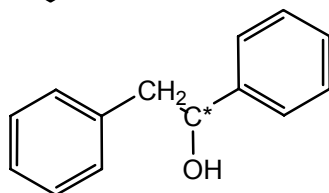
- Begründung:
- Aufspaltung zweier isolierter Methylgruppen
 - keine CH₂-Gruppe vorhanden

Lösung Aufgabe 4-10

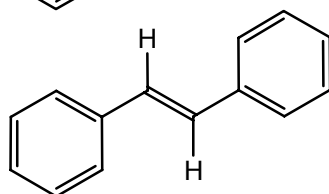
a) Strukturformeln der Verbindungen A bis C:



Verbindung A



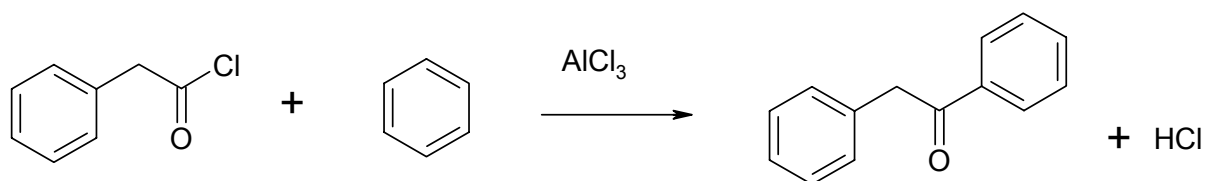
Verbindung B



Verbindung C (trans-Struktur)

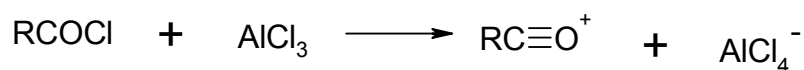
Begründung der trans-Struktur: Sterische Hinderung der Gruppen in der cis-Struktur

b) Reaktionsmechanismus zur Bildung von A:

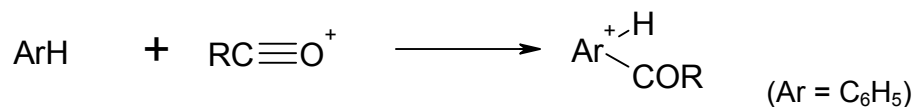


Analog zur Friedel-Crafts Alkylierung (möglicher Weg)

1. Schritt:

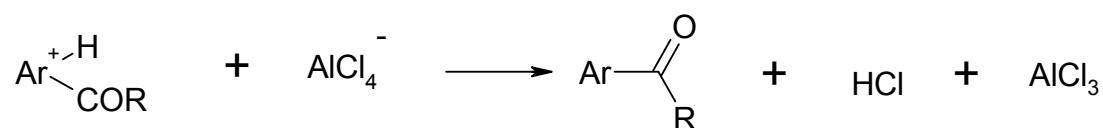


2. Schritt:

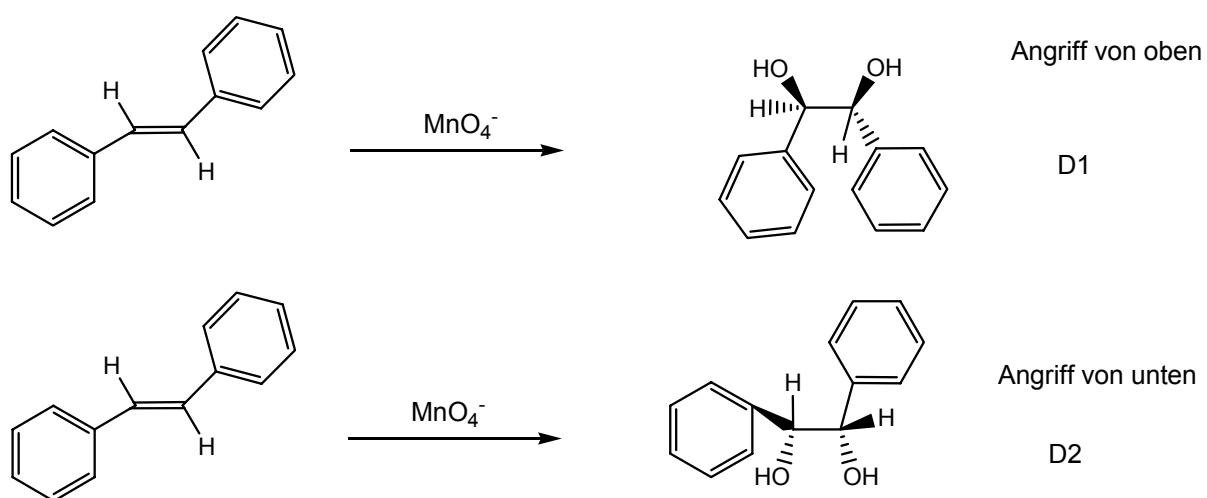


Elektrophile aromatische Substitution durch ein Acylium-Ion ($\text{RC}\equiv\text{O}^+$)

3. Schritt:



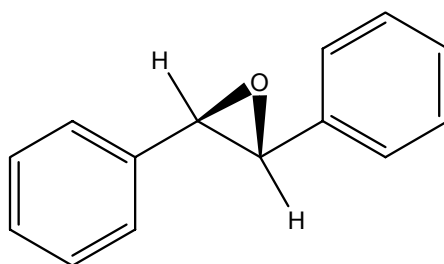
c) Oxidation der Verbindung C durch Permanganat (Weg 1) ergibt D1 und D2



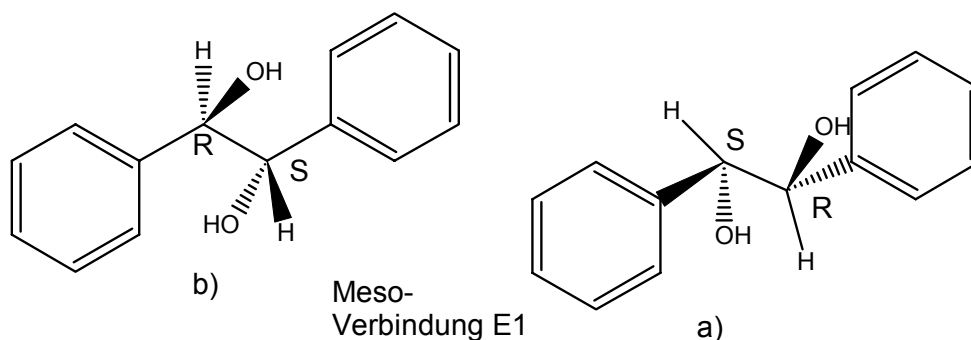
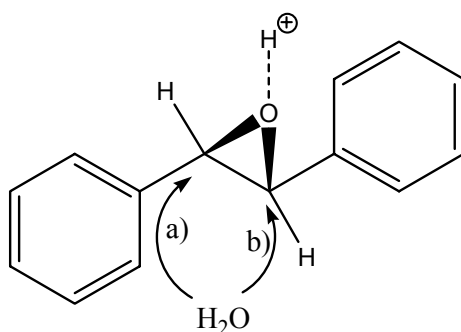
d) Art der Isomerie: Spiegelbildisomerie (Enantiomere)

Weg 2

e) Es bildet sich ein Epoxid. Strukturformel von E:



f) Saure Öffnung des Epoxids führt zum trans-Diol. Ein Wasserstoffproton koordiniert am Sauerstoffatom des Epoxidringes. Dadurch wird ein nucleophiler Angriff von Wasser an den Positionen a) und b) möglich.



Beide Produkte sind identisch.

g) Die meso-Verbindung (E1) ist optisch nicht aktiv, da eine interne Spiegelebene vorliegt.

Teil 3

榮獲錄選的2005年圖徽設計

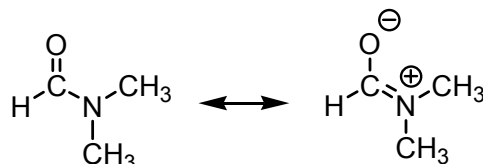


Theoretische Klausur:	21. Juli 2005
Praktische Klausur:	19. Juli 2005

Theoretische Klausur

Problem 1: Chemie von Amiden und Phenolen

Die Kondensation einer Carbonsäure mit einem Amin ergibt ein Amid. So erhält man z.B. aus der Kondensation von Ameisensäure und Dimethylamin *N,N*-Dimethylformamid (DMF), dessen Struktur durch die folgenden Resonanzstrukturen beschrieben werden kann.



- 1-1 Gib die Reihenfolge der Schmelzpunkte folgender Amide an: *N,N*-Dimethylformamid (Verbindung A), *N*-Methylacetamid ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, Verbindung B) und Propionsäureamid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, Verbindung C). Sortiere vom höchsten zum niedrigsten Schmelzpunkt und übertrage die Antwort auf das Antwortblatt.

_____ > _____ > _____ (Verwende die Buchstabencodes A, B, C)

Carbonylgruppen kann man durch ihre starke Absorptionsbande im Infrarotspektrum (IR) identifizieren. Die genaue Lage dieser Bande hängt von der Stärke der C=O Bindung ab, welche sich in der Bindungslänge widerspiegelt. Die Bindungsstärke der C=O Gruppe in Amiden kann aus den oben gezeigten Resonanzformeln abgeleitet werden. So zeigt z.B. Cyclohexanon eine Absorption bei 1715 cm^{-1} für die Carbonylgruppe (C=O).

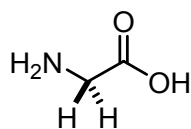
- 1-2 Sage die Lage der C=O Absorptionsbande für Propionsäureamid (Verbindung C) im Vergleich zum Cyclohexanon vorher. Trage den Buchstaben für die richtige der nachfolgenden Antworten im Antwortblatt ein.
- (a) 1660 cm^{-1} wegen der kürzeren C=O Bindungslänge
 - (b) 1660 cm^{-1} wegen der längeren C=O Bindungslänge
 - (c) 1740 cm^{-1} wegen der kürzeren C=O Bindungslänge
 - (d) 1740 cm^{-1} wegen der längeren C=O Bindungslänge

Glycin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) ist eine α -Aminosäure. Aus drei Glycinmolekülen kann das Tripeptid Gly-Gly-Gly durch Amidverknüpfung gebildet werden, wobei zwei Moleküle Wasser abgespalten werden.

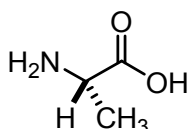
- 1-3 Zeichne die Strukturformel (Konstitutionsformel) für dieses Tripeptid.

Substituierte α -Aminosäuren können chiral sein. So sind z.B. L-Alanin (L-Ala) und D-Alanin (D-Ala) enantiomer zueinander.

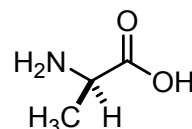
- 1-4 Wieviele verschiedene lineare Tripeptide kann man ausgehend von den folgenden drei Aminosäuren als Bausteine insgesamt erhalten: Glycin, L-Alanin und D-Alanin?



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

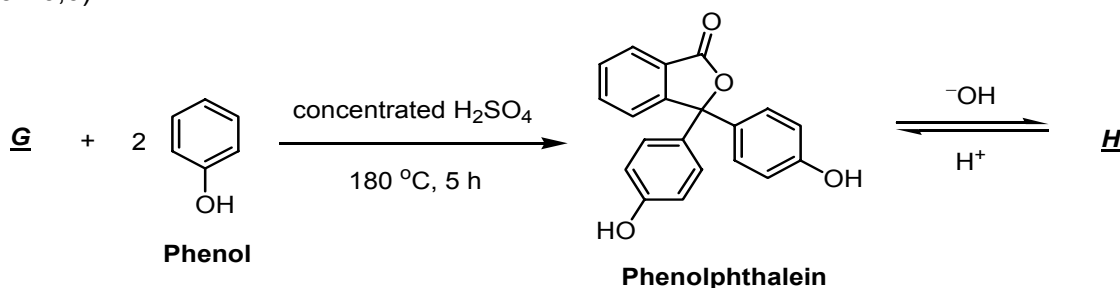
1-5 Wieviele von diesen Tripeptiden sind optisch aktiv?

Polyacrylamid-Gelelektrophorese (PAGE) wird heutzutage vielfach bei der Analyse von Proteinen und Nucleinsäuren eingesetzt. Eine der ersten Anwendungen von Polyamidgelen war hingegen die Trennung von Phenolen durch Dünnschichtchromatographie. Phenole mit unterschiedlichen Substituenten haben unterschiedliche Acidität. Je grösser die Acidität ist, desto stärker ist die Bindungsaffinität an ein Polyamidgel.

1-6 Sage die Bindungsaffinitäten der folgenden Verbindungen an ein Polyamidgel vorher: Phenol (Verbindung D), 4-Methylphenol (Verbindung E) und 4-Nitrophenol (Verbindung F). Sortiere von höchster zu niedrigster Bindungsaffinität und übertrage die Antwort auf das Antwortblatt.

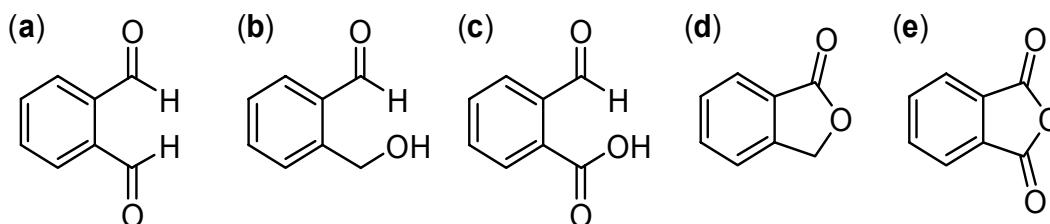
____ > ____ > ____ (Verwende die Buchstabencodes D, E, und F)

Das Absorptionsmaximum eines Moleküls im UV-Vis Spektrum hängt von der Anzahl konjugierter Doppelbindungen ab. Eine Verbindung mit mehr als 5 konjugierten Doppelbindungen absorbiert in der Regel im sichtbaren Bereich und zeigt die entsprechende Komplementärfarbe. So ist z.B. Phenolphthalein ein häufig verwendeter Säure/Base-Indikator, der in saurer und neutraler Lösung farblos und in basischer Lösung pink gefärbt ist (Umschlagsbereich pH 8,3-10,0).



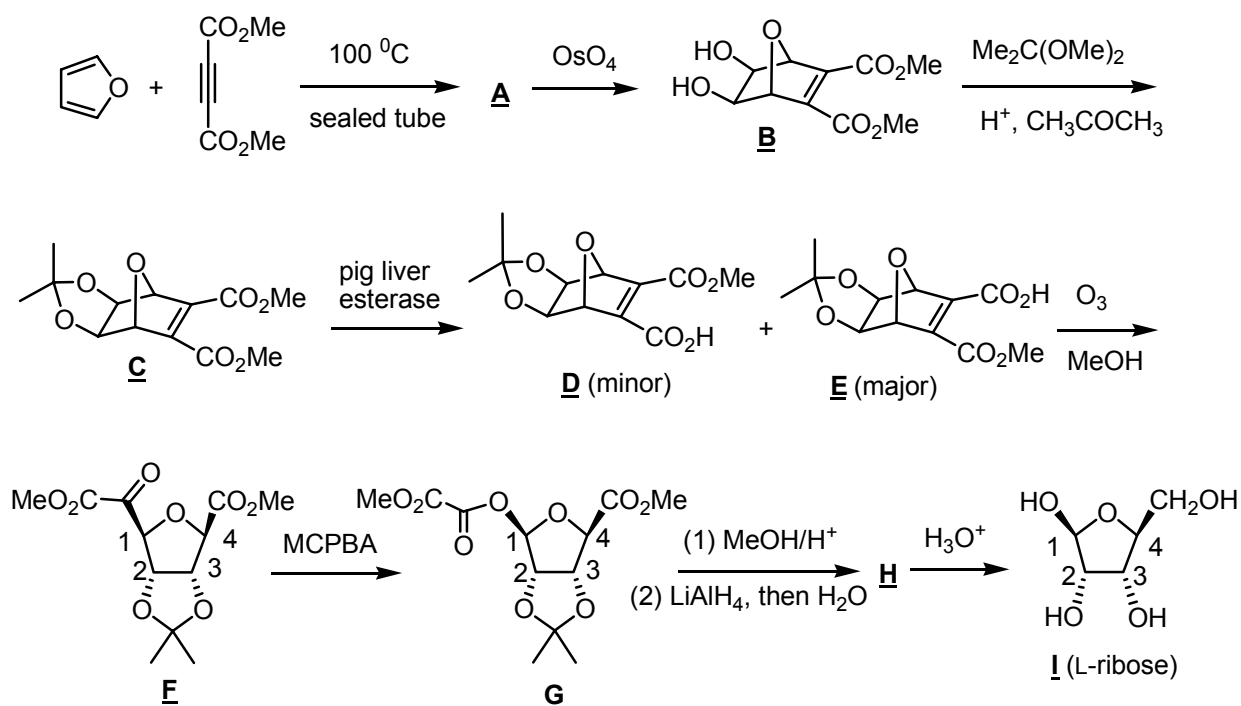
1-7 Gib die Strukturformel (Konstitutionsformel) der Verbindung H in obigem Schema an, die für die pinke Farbe in basischer Lösung verantwortlich ist.

1-8 Eine einfache Synthese von Phenolphthalein ist, wie oben gezeigt, die Kondensation der Verbindung G mit 2 Äquivalenten Phenol. Welche der unten stehenden Verbindungen kann am besten als Ausgangsverbindung G in dieser Reaktion eingesetzt werden? Wähle die richtige Verbindung aus der nachfolgenden Liste aus und trage den Buchstaben auf dem Antwortblatt ein.



Problem 2: Organische Synthese und Stereochemie

Kohlenhydrate werden in der Natur in der Regel durch Photosynthese in Pflanzen gebildet. Nicht natürlich vorkommende Kohlenhydrate kann man durch organische Synthese herstellen. Das folgende Reaktionsschema zeigt die Synthese der L-Ribose (Verbindung **I**).



2-1 Verbindung **A** hat die folgende Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Gib die Strukturformel (Konstitutionsformel) von **A** auf dem Antwortblatt an.

2-2 Welche der folgenden Aussagen für die Reaktionsschritte von **A** nach **C** sind richtig bzw. falsch? Trage dafür bei jeder Aussage entsprechend "T" für richtig (= true) und "F" für falsch auf dem Antwortblatt ein.

- ☐ (a) OsO_4 ist ein Oxidationsmittel in der Reaktion von **A** zu **B**.
- ☐ (b) MeOH ist ein Nebenprodukt in der Reaktion von **B** zu **C**.
- ☐ (c) Protonen katalysieren die Umsetzung von **B** zu **C**.
- ☐ (d) **C** wird auch in Abwesenheit von $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ gebildet, aber in schlechterer Ausbeute.

Schweineleber-Esterase ist ein Enzym, das die Hydrolyse von Estern zu Carbonsäuren katalysiert. Die Hydrolyse von **C** durch Schweineleber-Esterase ergibt eine Mischung der beiden Enantiomere **D** und **E**, wobei **E** das Hauptprodukt ist. Der gemessene spezifische Drehwinkel dieser Reaktionsmischung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -37,1^\circ$. Nach der Reinigung weist das reine Enantiomer **E** einen spezifischen Drehwinkel von $[\alpha]_D^{20} = -49,0^\circ$ auf.

2-3 Berechne aus diesen Angaben das Molverhältnis von **D** : **E** in der Reaktionsmischung. Gib den Rechenweg an.

2-4 Reaktion von **E** mit meta-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) ergibt **G**. Welche der folgenden Aussagen sind richtig bzw. falsch? Trage dafür bei jeder Aussage entsprechend "T" für richtig (= true) und "F" für falsch auf dem Antwortblatt ein. Schreibe deutlich!

- ____ (a) Bei dieser Reaktion wird Verbindung **E** oxidiert.
 ____ (b) Das neu eingeführte Sauerstoffatom stammt aus MCPBA.
 ____ (c) Die absolute Konfiguration von C-1 (R bzw. S) ändert sich bei der Reaktion nicht.

Verbindung **H** hat die Summenformel $C_9H_{16}O_5$. Das 1H -NMR Spektrum von **H** zeigt die folgenden Signale:

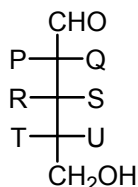
1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1,24 (s, 3H), 1,0 (s, 3H), 3,24 (m, 1 H), 3,5 (s, 3H), 3,58 (m, 2H), 4,33 (m, 1H); 4,50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,89 (s, 1H).

2-5 Zeichne die Strukturformel von **H** unter Berücksichtigung der Stereochemie (Konfigurationsformel) auf das Antwortblatt.

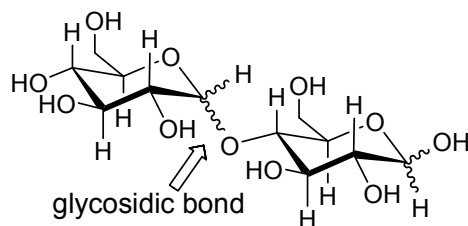
2-6 Bestimme die absolute Konfiguration an C-1, C-2, C-3 und C-4 in Verbindung **I** entsprechend der R/S-Nomenklatur. Trage deine Antwort folgendermaßen in das Antwortblatt ein:

C-1: ____; C-2: ____; C-3: ____; C-4: ____.

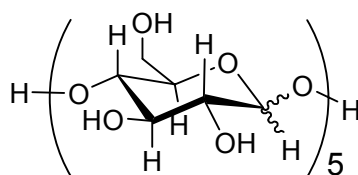
2-7 Bestimme für die Verbindung **I** (L-Ribose) die den Buchstaben P, Q, R, S, T und U in der Fischerprojektionsformel entsprechenden Atome/Gruppen:



Disaccharide sind Verbindungen aus zwei Monosaccharid-Einheiten, die über eine glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Polysaccharide enthalten bis zu mehr als Tausend Monosaccharid-Einheiten. Ein Beispiel für ein Disaccharid ist nachfolgend gezeigt:



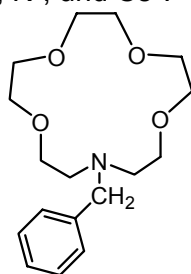
2-8 *Wieviele Diastereomere existieren insgesamt von einem Pentasaccharid J, das aus fünf D-Glucose Einheiten besteht (Struktur siehe unten)?*



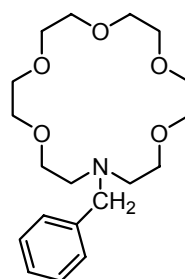
pentasaccharide J derived from D-glucose

Problem 3: Organische Photochemie und Photophysik

Kronenether weisen eine größenabhängige Bindungsaffinität für Alkalimetall-Kationen auf. Beispielsweise findet man für die Azakronen A und B die nachfolgend aufgeführten Bindungskonstanten für Na^+ , K^+ , und Cs^+ .



A



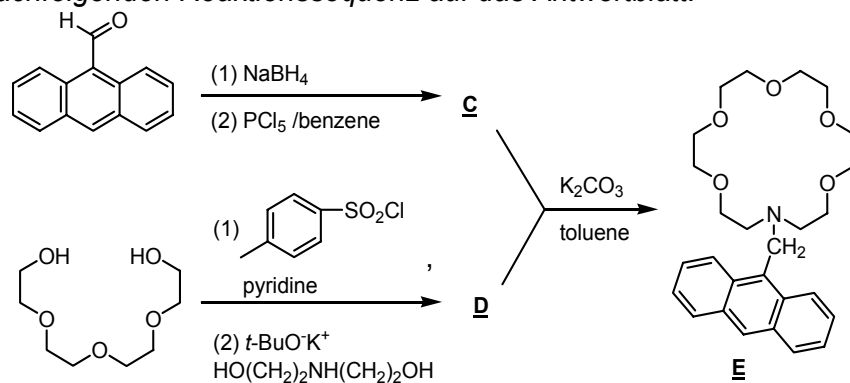
B

Metal ion	Radius (pm)	Binding constant ($\log_{10} K$)	
		Compound <u>A</u>	Compound <u>B</u>
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

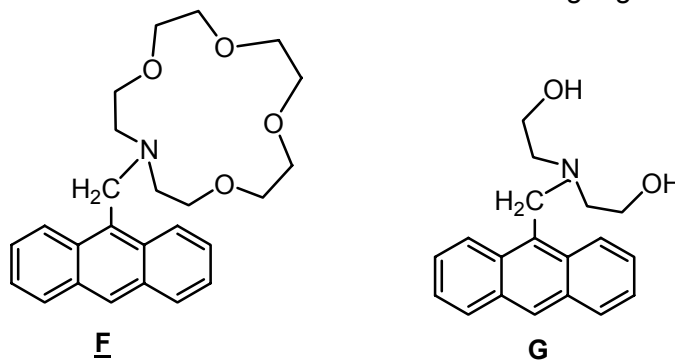
Anthracen zeigt eine starke Fluoreszenz mit einer Emissionswellenlänge von 325 nm. Kombiniert man nun die Bindungsselektivität einer Azakrone für Alkalimetall-Kationen mit den

Fluoreszenzeigenschaften des Anthracens, so erhält man einen Metallionen-selektiven Fluoreszenzsensor E (siehe das unten stehende Reaktionsschema).

3-1 Zeichne die Strukturformeln (Konstitutionsformeln) der Verbindungen C und D aus der nachfolgenden Reaktionssequenz auf das Antwortblatt.



Zu Vergleichszwecken wurden auch die beiden unten gezeigten Anthracenderivate F und G hergestellt. Alle drei Verbindungen E, F und G weisen wegen des ausgeprägten photoinduzierten Elektronentransfers (PET) vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs zum angeregten Anthracen nahezu keine Fluoreszenz unter neutralen Bedingungen auf.



3-2 Welche der drei Verbindungen E, F und G wird nun bei Zugabe von wässriger HCl starke Fluoreszenz aufweisen? Wähle die richtige Antwort aus der nachfolgenden Liste aus und übertrage den richtigen Buchstaben auf das Antwortblatt.

- (a) keine (b) nur E und F (c) nur G (d) alle

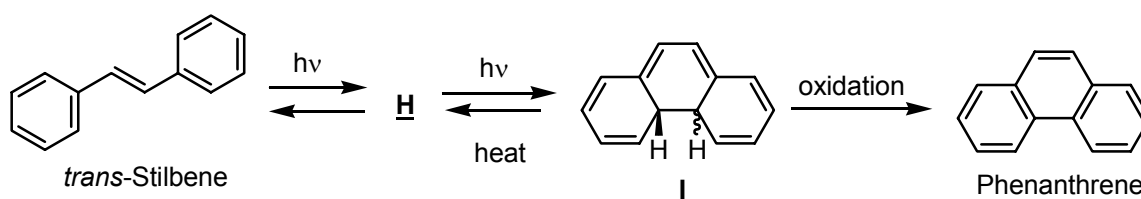
3-3 Welche der drei Verbindungen E, F und G wird in verdünnter Lösung (10^{-5} M in Methanol) nun bei Zugabe von einem Äquivalent Kaliumacetat die stärkste Fluoreszenz aufweisen? Wähle die richtige Antwort aus der nachfolgenden Liste aus und übertrage den richtigen Buchstaben auf das Antwortblatt.

- (a) E (b) F (c) G

- 3-4 Wenn man zu einer verdünnten Lösung von E verschiedene Metallacetate hinzu gibt, welches Salz wird dann zu der stärksten Fluoreszenz führen? Wähle die richtige Antwort aus der nachfolgenden Liste aus und übertrage den richtigen Buchstaben auf das Antwortblatt.

(a) Natriumacetat (b) Kaliumacetat (c) Cäsiumacetat (d) egal

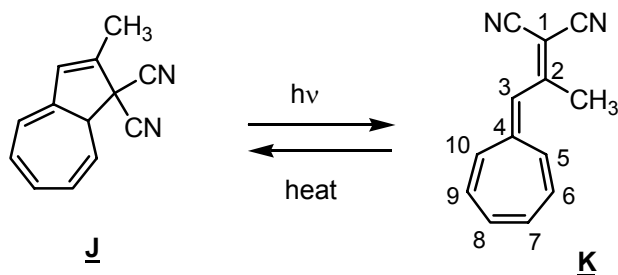
Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wandelt sich trans-Stilben in ein Zwischenprodukt H um, das dann in einer Photocyclisierung weiter zum Dihydrophenanthren I reagiert. Die Oxidation von I ergibt dann Phenanthren:



- 3-5 Zeichne die Strukturformel der Verbindung H.

- 3-6 Was ist die relative räumliche Anordnung der beiden im Reaktionsschema gezeigten H-Atome in der Verbindung I: cis oder trans ?

Das Dihydroazulenderivat J zeigt interessante photochrome Eigenschaften. Bei Bestrahlung wandelt sich das farblose Dihydroazulen J in einer photochemisch initiierten Umlagerung in das Vinylheptafulven K um. Das Vinylheptafulven reagiert dann beim Erhitzen zum Dihydroazulen zurück:



- 3-7 Welche der beiden Verbindungen absorbiert Licht bei einer längeren Wellenlänge? Wähle die richtige Antwort aus und übertrage den richtigen Buchstaben auf das Antwortblatt.

(a) J (b) K

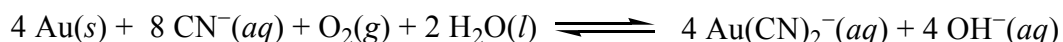
- 3-8 Verbindung K reagiert mit einem Moläquivalent Trifluoressigsäure ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) zu einem stabilen aromatischen Salz. An welchem C-Atom wird K dabei protoniert? Wähle die richtige Antwort aus der nachfolgenden Liste aus und übertrage den richtigen Buchstaben auf das Antwortblatt.

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Problem 4: Die Goldhauptstadt Asiens

A

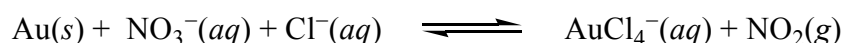
In Chiufen, der alten Bergbaustadt in den Bergen Nordost-Taiwans, kann man das historische Erbe Taiwans direkt erleben. Hier gab es eine der größten Goldminen Asiens, weshalb Chiufen oft die Goldhauptstadt Asiens genannt wurde. Um das Gold aus dem Erz herauszulösen, benutzte man traditionell KCN. Gold löst sich in Gegenwart von Luft in Cyanidhaltigen Lösungen (CN^-), wobei das in wässrigen Lösungen stabile $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -Ion entsteht.



4A-1 Zeichne eine Struktur von $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, die die räumliche Anordnung der Atome zeigt.

4A-2 Wieviel Gramm KCN benötigt man, um 20 g Gold aus dem Erz zu extrahieren? Gib den Rechenweg an.

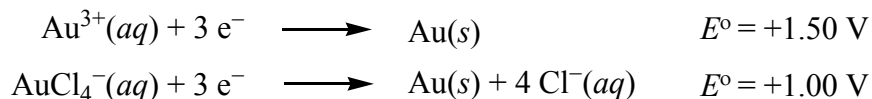
Königswasser, eine 3:1-Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konz. Salpetersäure, wurde von den Alchemisten entwickelt, um Gold "aufzulösen". Tatsächlich handelt es sich um eine Redoxreaktion, die man vereinfacht durch die folgende Gleichung wiedergeben kann:



4A-3 Gib die Halbreaktionen für diesen Prozess an und gleiche die Gesamt-Redoxreaktion aus.

4A-4 Gib an, was das Oxidations- bzw. Reduktionsmittel in diesem Prozess (von Aufgabe 4A-3) ist.

Gold ist zu edel, um mit Salpetersäure zu reagieren. Es reagiert jedoch mit Königswasser, wobei das Komplex-Ion AuCl_4^- entsteht. Gehe von folgenden Halbreaktionen aus:



Aus diesen beiden Redoxpaaren kann man eine elektrochemische Zelle konstruieren.

4A-5 Berechne die Bildungskonstante von AuCl_4^- bei 25 °C: $K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$

4A-6 Die Funktion von HCl ist die Bereitstellung von Cl^- . Wozu dient Cl^- in der oben angegebenen Reaktion? Wähle deine Antwort aus den folgenden aus:

- (a) Cl^- ist ein Oxidationsmittel (b) Cl^- ist ein Reduktionsmittel
(c) Cl^- ist ein Komplexbildner (d) Cl^- ist ein Katalysator

B**Gold-Nanopartikel**

Die Synthese und Charakterisierung von Gold-Nanopartikeln wird gegenwärtig intensiv erforscht. Die Brust-Schiffrin-Methode für die Synthese von Gold-Nanopartikeln (AuNP) gestattet die einfache Herstellung von hitze- und luftstabilen AuNPs mit einer Teilchengrößenverteilung im Bereich von 1,5 bis 5,2 nm. Die Herstellung sieht folgendermaßen aus: Eine wässrige Lösung von HAuCl_4 wird mit einer Lösung von Tetra-n-octylammoniumbromid in Toluol vermischt. Diese Mischung wird mit Dodecanthiol versetzt und mit einem Überschuss an NaBH_4 behandelt. Die Bildung von AuNPs sieht man sofort an der deutlichen Dunkelfärbung der Toluolphase. Nach 24 h wird das Toluol am Rotationsverdampfer abgezogen und der resultierende Feststoff auf einer Fritte mit Ethanol und Hexan gewaschen, um überschüssiges Thiol zu entfernen. Die erhaltenen AuNPs können wiederholt in üblichen organischen Lösungsmitteln aufgelöst und erneut isoliert werden, ohne dass sie sich dabei zusammenklumpen oder zersetzen.

4B-1 Nennt man diese Methode eine top-down- oder eine bottom-up-Strategie? Wähle deine Antwort aus folgenden aus:

- (a) top-down-Strategie, was soviel wie eine Verkleinerung der Teilchen bis zum Nanometerbereich bedeutet*
- (b) bottom-up-Strategie, die den Aufbau von Nanostrukturen aus einzelnen Atomen bzw. Molekülen beinhaltet*

4B-2 Auch Trimethyl-n-octylammoniumbromid kann als Phasentransfer-Reagenz benutzt werden. Es kann AuCl_4^- aus der wässrigen in die organische Phase transportieren. Welche Eigenschaft des Trimethyl-n-octylammoniumbromids macht es zu einem effektiven Phasentransfer-Reagenz? Wähle deine Antwort aus folgenden aus:

- (a) Eine Seite des Moleküls ist elektropositiv, die andere elektronegat.*
- (b) Eine Seite des Moleküls ist hydrophil, die andere hydrophob.*
- (c) Eine Seite des Moleküls ist sauer, die andere basisch.*

4B-3 Welche Rolle spielt NaBH_4 in dieser Synthese? Wähle deine Antwort aus folgenden aus:

- (a) Reduktionsmittel*
- (b) Oxidationsmittel*
- (c) Neutralisationsmittel*
- (d) Komplexbildner*

4B-4 Der Durchmesser eines Gold-Nanopartikels sei 3 nm. Wie groß ist dann etwa die Anzahl der Goldatome in jedem Nanopartikel? (Atomradius von Au: 0,144 nm). Wähle deine Antwort aus folgenden aus und gib den Rechenweg an:

- (a) 10^2*
- (b) 10^3*
- (c) 10^4*
- (d) 10^5*

4B-5 Wieviel Prozent der Au-Atome befinden sich in etwa auf der Oberfläche eines Nanopartikels? Wähle deine Antwort aus folgenden aus und gib den Rechenweg an:

- (a) 20-30%*
- (b) 40-50%*
- (c) 60-70%*
- (d) 80-90%*

Problem 5: Lewis-Strukturformeln

5-1 Zeichne für jedes der folgenden Moleküle eine Lewis-Strukturformel.

(a) N_2

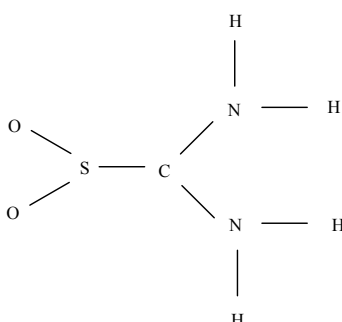
(b) NH_3

(c) O_3

(d) SO_3

5-2 Zeichne die Lewis-Strukturformel von Kohlenstoffmonoxid auf, und gib die Formalladungen und die Oxidationszahlen für das Kohlenstoff- und das Sauerstoffatom an.

Thioharnstoff-S,S-dioxid, $O_2SC(NH_2)_2$, liegt folgendes Gerüst zugrunde.



5-3 Zeichne die Lewis-Strukturformel von Thioharnstoff-S,S-dioxid, bei der kein Atom eine positive oder negative Formalladung besitzt.

5-4 Gib mit Hilfe des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR-Modell) an, welche Koordinationsgeometrie (Umgebungsgeometrie) das Schwefel-, das Kohlenstoff- und das Stickstoffatom in der von dir aufgezeichneten Lewis-Strukturformel von Aufgabe 5-3 jeweils hat.

5-4a Welche Koordinationsgeometrie (Umgebungsgeometrie) hat das Schwefelatom? Wähle deine Antwort aus den folgenden aus:

(a) trigonal pyramidal

(b) trigonal planar

(c) T-Form

5-4b Welche Koordinationsgeometrie (Umgebungsgeometrie) hat das Kohlenstoffatom? Wähle deine Antwort aus den folgenden aus:

(a) trigonal pyramidal

(b) trigonal planar

(c) T-Form

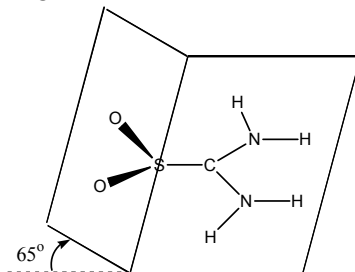
5-4c Welche Koordinationsgeometrie (Umgebungsgeometrie) hat das Stickstoffatom? Wähle deine Antwort aus den folgenden aus:

(a) trigonal pyramidal

(b) trigonal planar

(c) T-Form

Die molekulare Struktur im Festkörper wird normalerweise mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Untenstehend ist die mittels Röntgenstrukturanalyse tatsächlich gefundene Struktur von Thioharnstoff-S,S-dioxid abgebildet.



Alle N- und H-Atome sind in der gleichen Ebene wie das S- und das C-Atom. Der Winkel zwischen der OSO-Fläche und der SC(NH₂)₂-Fläche beträgt 65°.

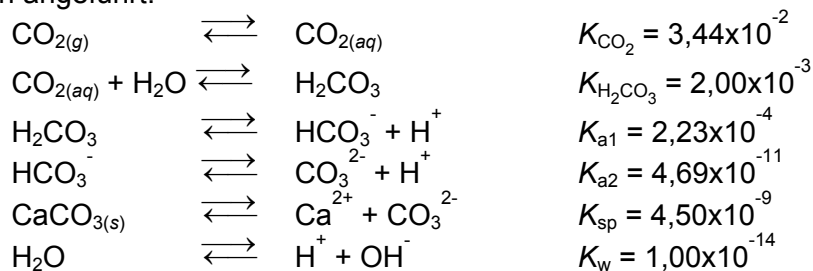
5-5 Zeichne die Lewis-Strukturformel und die zugehörigen Resonanzformeln, die mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Molekülgeometrie in Einklang stehen.

Problem 6: Säurebindungsvermögen von Wasser und Löslichkeit von CO₂

Die Fähigkeit des Wassers, H⁺-Ionen zu binden, nennt man Säurebindungsvermögen. Diese Fähigkeit ist in der Abwasserbehandlung, in der Chemie sowie in der Biologie von natürlichen Gewässern von Bedeutung. Im Allgemeinen sind die basischen Spezies HCO₃⁻, CO₃²⁻ und OH⁻ dafür verantwortlich. Bei pH < 7 vermindern H⁺-Ionen das Säurebindungsvermögen beträchtlich. Deshalb kann die vollständige Gleichung für das Säurebindungsvermögen in einem Medium, in dem nur HCO₃⁻, CO₃²⁻ und OH⁻ zum Säurebindungsvermögen beitragen, ausgedrückt werden als:

$$\text{Säurebindungsvermögen} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Die Beiträge der verschiedenen Spezies zum Säurebindungsvermögen hängen vom pH ab. Wichtige chemische Gleichungen und Gleichgewichtskonstanten (bei 298 K) sind im Folgenden angeführt:



- 6-1 *Natürliche Gewässer (Fluss- oder Seewasser) enthalten gewöhnlich gelöstes CO₂. Das Verhältnis [H₂CO₃] : [HCO₃⁻] : [CO₃²⁻] in Wasser bei [H⁺] = 1,00 × 10⁻⁷ mol/L ist:*

(a) : 1,00 : (b) Berechne (a) und (b).

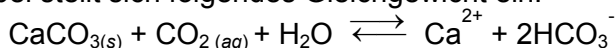
- 6-2 *Gasförmiges CO₂ in der Atmosphäre trägt zum Säurebindungsvermögen von Wasser, das mit Luft im Gleichgewicht steht, bei. Berechne die Konzentration von CO_{2(aq)} (mol/L) in Wasser, das mit Luft bei p = 1,01 × 10⁵ Pa und T = 298 K im Gleichgewicht steht. Die Luft enthält 0,0360% (Molprozent) CO₂. (Standarddruck p^o = 1,01 × 10⁵ Pa).*

Die Löslichkeit S von CO₂ in Wasser ist definiert als S = [CO_{2(aq)}] + [H₂CO₃] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]. Die Löslichkeit des atmosphärischen CO₂ in Wasser, das bei 298 K und 1,01 × 10⁵ Pa im Gleichgewicht mit der Luft steht, ändert sich mit dem Säurebindungsvermögen.

- 6-3 *Berechne die Löslichkeit des atmosphärischen CO₂ in reinem Wasser in mol/L. Vernachlässige die Autoprotolyse des Wassers.*

- 6-4 *Berechne die Löslichkeit des atmosphärischen CO₂ (mol/L) in Wasser, das ursprünglich 1,00 × 10⁻³ mol/L NaOH enthält.*

Bei 298 K und 1,01 × 10⁵ Pa stehe Luft mit einer an CaCO₃ gesättigten Lösung im Gleichgewicht. Dabei stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



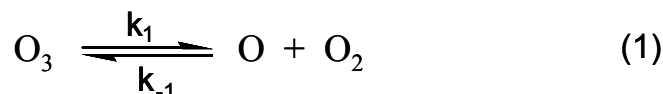
- 6-5 *Berechne die Gleichgewichtskonstante für obige Reaktion.*
- 6-6 *Berechne die Konzentration von Ca²⁺ (mg/L) in mit CaCO₃ gesättigtem Wasser, das im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO₂ steht.*
- 6-7 *Berechne das Säurebindungsvermögen der Lösung von 6-6.*
- 6-8 *Das Wasser eines unterirdischen Sees, das mit CaCO₃ gesättigt ist, enthält sehr viel CO₂. Die Konzentration von Ca²⁺ in diesem See beträgt 100 mg/L. Betrachte den See und die Luft darüber als geschlossenes System. Berechne den Partialdruck von CO₂ (Pa) in der Luft, die mit dem Ca²⁺-haltigen Wasser im Gleichgewicht steht.*

Problem 7: Kinetisches Verhalten von Ozon

Ozon (O₃) ist eine Modifikation von Sauerstoff. Es ist eine natürliche Komponente der Stratosphäre, wo es die Erde von der Lebens bedrohenden UV-Strahlung abschirmt. Durch Lichtabsorption wird Ozon dort in O₂ umgewandelt:



Einer der vorgeschlagenen Mechanismen für diese Reaktion lautet:

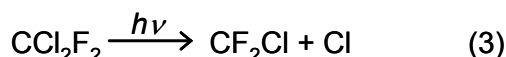


wobei k_1 , k_{-1} und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten sind.

- 7-1 Wie lauten die zu dem obigen Mechanismus passenden differentiellen Geschwindigkeitsgesetze für das Entstehen (oder das Verschwinden) von O_3 , O_2 und O ? Nimm den Schritt 2 als irreversibel an.
- 7-2 Man kann ein Geschwindigkeitsgesetz durch passende Annahmen vereinfachen. Nimm an, dass die Konzentration der O-Atome sehr schnell die Gleichgewichtskonzentration erreicht. Diese Konzentration ist dann durch die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (1) berechenbar. Der zweite Schritt ist Geschwindigkeit bestimmend. Leite unter dieser Bedingung das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für die Abnahme von O_3 als Funktion der O_2 - und O_3 -Konzentration ab.
- 7-3 Eine andere häufig benutzte Annahme nennt man "steady state"-Annahme. Dabei werden die Geschwindigkeiten der O-Atom-Entstehung und des O-Atom-Verschwindens gleich gesetzt. Unter dieser "steady state"-Annäherung ist $d[\text{O}]/dt = 0$.

Zeige, dass dann gilt:
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

Ein möglicher Abbauweg von Ozon ($2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$) in der oberen Atmosphäre wird durch Freone katalysiert. Wenn z.B. CCl_2F_2 (Freon-12) in die obere Atmosphäre gelangt, entstehen durch UV-Photolyse aus CCl_2F_2 nach folgender Reaktion Cl-Atome:



- 7-4 Chloratome agieren als Katalysator bei der Zerstörung von Ozon. Der erste, langsame Schritt des durch Cl katalysierten Mechanismus lässt sich wie folgt formulieren:



Schlage einen zweiten Schritt vor, wenn man einen 2-Schritt-Mechanismus annimmt.

- 7-5 Die Aktivierungsenergie der durch Cl katalysierten Zerstörung von Ozon beträgt 2,1 kJ/mol, während die Aktivierungsenergie der Reaktion ohne Katalysator den Wert 14,0 kJ/mol besitzt. Berechne das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten zu der nicht katalysierten Reaktion bei 25 °C. Nimm an, dass der Frequenzfaktor (A-Faktor) in beiden Reaktionen gleich ist.

Problem 8: Proteinfaltung

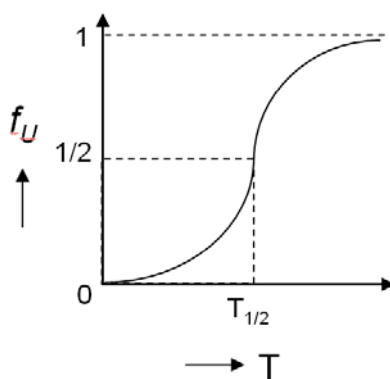
Die meisten Proteine existieren nur in zwei Formen, der nativen Form (N) und der ungefalteten Form (U). Die ungefaltete Form entsteht durch thermische oder chemische Denaturierung und steht mit der nativen Form im Gleichgewicht. Dabei existieren keine nennenswerten Konzentrationen von anderen stabilen Zwischenstufen. Dieses Gleichgewicht kann durch die folgende einfache Gleichung beschrieben werden:



wobei N die native (gefaltete) und U die ungefaltete Form des Proteins bezeichnen. $K(T)$ ist die Gleichgewichtskonstante des Prozesses bei der Temperatur T.

- 8-1 Welchen Wert hat $K(T)$ für diesen Prozess, wenn die native und die ungefaltete Form im Verhältnis 1:1 vorliegen?
- 8-2 Welchen Wert hat die freie Standardenthalpie $\Delta G^\circ(T)$ für diesen Prozess, wenn die native und die ungefaltete Form in gleichen Konzentrationen vorliegen? Gib die Antwort in SI-Einheiten an.
- 8-3 $(C_N)_{eq}$ und $(C_U)_{eq}$ seien die Gleichgewichtskonzentrationen von N und U, und C sei die Gesamtkonzentration des Proteins in Lösung. Der Anteil des ungefalteten Proteins im Gleichgewicht beträgt dann $f_U = (C_U)_{eq} / C$. Leite einen Ausdruck für f_U in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ ab. Zeige alle Berechnungsschritte auf dem Antwortblatt.

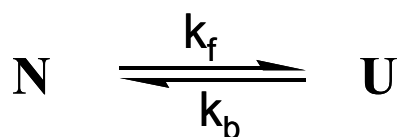
Wird ein Protein durch Temperaturerhöhung denaturiert, nimmt der Anteil des ungefalteten Proteins mit steigender Temperatur entsprechend der folgenden Zeichnung zu:



Der Wendepunkt der Denaturierungskurve ist durch $f_U = 1/2$ und $T = T_{1/2}$ gegeben. Letztere wird oft auch als Denaturierungstemperatur bezeichnet. Geht man von $T_{1/2}$ zu höheren Temperaturen, steigt f_U , geht man von $T_{1/2}$ zu tieferen Temperaturen, dann sinkt f_U .

- 8-4 Welches Vorzeichen hat $\Delta G^\circ(T)$ bei Temperaturen unterhalb und oberhalb von $T_{1/2}$?
Wähle die richtige Antwort aus der folgenden Liste aus:
- (a) Negativ sowohl unterhalb wie auch oberhalb von $T_{1/2}$
 - (b) Positiv sowohl unterhalb wie auch oberhalb von $T_{1/2}$
 - (c) Positiv unterhalb von $T_{1/2}$, und negativ oberhalb von $T_{1/2}$
 - (d) Negativ unterhalb von $T_{1/2}$, und positiv oberhalb von $T_{1/2}$
- 8-5 Wie ändert sich entsprechend der obigen Denaturierungskurve die freie Standardenthalpie $\Delta G^\circ(T)$ mit der Temperatur, wenn man (i) von $T_{1/2}$ ausgehend die Temperatur erhöht bzw. (ii) von $T_{1/2}$ ausgehend die Temperatur erniedrigt?
Wähle die richtige Antwort aus der folgenden Liste aus:
- (a) Abnahme in beiden Fällen,
 - (b) Zunahme in beiden Fällen,
 - (c) Zunahme bei (i) und Abnahme bei (ii),
 - (d) Abnahme bei (i) und Zunahme bei (ii).

Die Kinetik der Proteindenaturierung und Proteinrenaturierung ist in letzter Zeit intensiv studiert worden. Man kann die chemische Gleichung dieses Prozesses auch folgendermaßen schreiben:



wobei k_f und k_b die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind. Dabei wird vorausgesetzt, dass es sich bei der Hin- und Rückreaktion um Elementarreaktionen mit Geschwindigkeitsgesetzen erster Ordnung handelt.

- 8-6 Wie lautet dann der Zusammenhang zwischen $K(T)$ und den Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b für den obigen Prozess?
- 8-7 Leite ein Geschwindigkeitsgesetz für den Gesamtprozess her, d.h. dC_U/dt als Funktion von ausschließlich k_f , k_b , C_U und $(C_U)_{eq}$.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

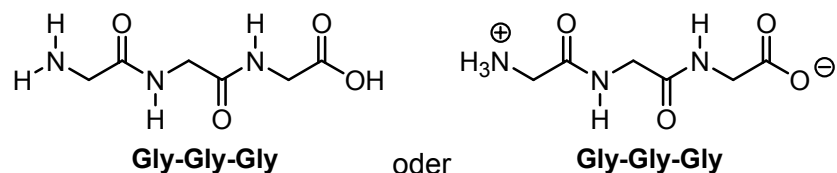
1-1 C > B > A

Die Resonanzstruktur der Amide zeigt eine negative Partialladungen am Sauerstoff und eine positive am Stickstoff. Primäre und sekundäre Amide besitzen strake Wasserstoffbrückenbindungen, tertiäre aber nicht.

Propionamide, mp = 79 °C; N-methylacetamide, mp = 28 °C; N,N-dimethylformamide, mp = -61 °C.

1-2 (b) 1660 cm⁻¹ verursacht durch eine längere Carbonylbindung.

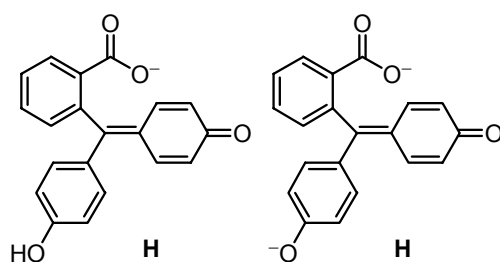
1-3



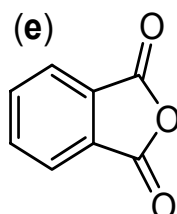
1-4 27 1-5 26 optisch aktive und ein optisch inaktives (H₂N-GGG-OH) Tripeptid.

1-6 F > D > E

1-7

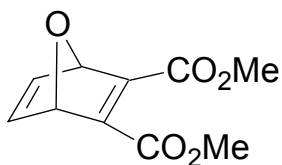


1-8



Lösung Aufgabe 2

2-1

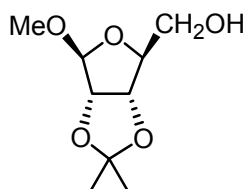


2-2 T (a) T (b) T (c) T (d)

2-3 12.1 : 87.9 oder 12.2 : 87.8

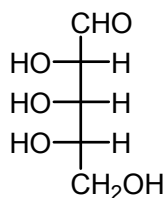
2-4 T (a) T (b) F (c)

2-5



2-6 C-1: S; C-2: S; C-3: R; C-4: S.

2-7



2-8 2^5

Lösung Aufgabe 3

3-1

3-2 (d) all of them

3-3 (a) E

3-4 (a) sodium acetate

3-5

3-6 trans

3-7 (b) K

3-8(b) C-3

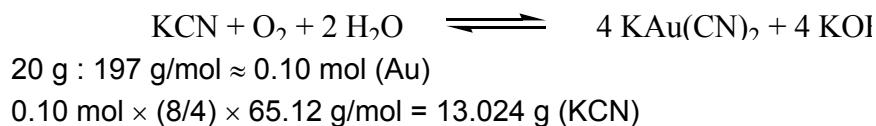
Lösung Aufgabe 4

4A-1

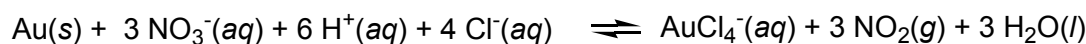
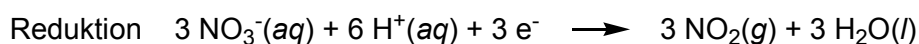
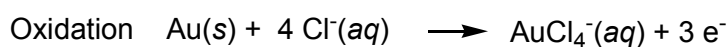
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ist linear.

4A-2 13.024 g

Rechnung:

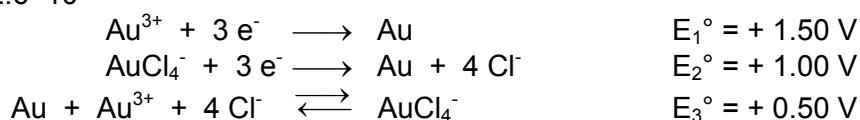


4A-3



4A-4 Oxidationsmittel: HNO_3 Reduktionsmittel: Au

4A-5 $K = 10^{25.42} = 2.6 \cdot 10^{25}$



$$E = E^\circ - (0.059 / n) \log Q$$

im Gleichgewicht $Q = K$, $E = 0$, $K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$

$$E^\circ = (0.059 / n) \log K, \quad 0.50 = (0.059 / 3) \log K, \quad K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$$

$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ$$

$$(-nFE_1^\circ) + (-nFE_2^\circ) = -RT \cdot nK$$

$$E^\circ = (RT/nF) \ln K = (0.059/n) \log K, \quad 0.50 = (0.059/3) \log K, \quad K = 10^{25.42} = 2.6 \times 10^{25}$$

4A-6 (c)

4B-1 (b)

4B-2 (b)

4B-3 (a)

4B-4 (b) 10^3 Rechnung:

$$\begin{aligned} V_{\text{AuNPs}} &= 4/3 \cdot \pi \cdot r_{\text{AuNPs}}^3 \\ V_{\text{Au}} &= 4/3 \cdot \pi \cdot r_{\text{Au}}^3 \\ \Rightarrow N_{\text{Au}} &= \frac{V_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}} = \left(\frac{r_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}} \right)^3 = \left(\frac{15 \text{ \AA}}{1.44 \text{ \AA}} \right)^3 \approx 1000 \end{aligned}$$

4B-5 (b) 40-50%

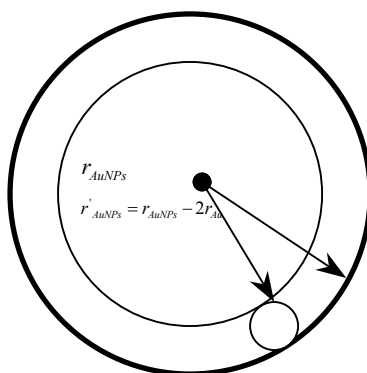
1. Weg: $\frac{4}{3} \times \pi \times r_{\text{AuNPs}}^3 = \frac{4}{3} \times \pi \times r_{\text{Au}}^3 \times N_{\text{Au}} \Rightarrow r_{\text{AuNPs}}^3 = r_{\text{Au}}^3 \times N_{\text{Au}}$

Oberfläche eines Gold-Nanopartikels: $S_{\text{AuNPs}} = 4\pi r_{\text{AuNPs}}^2$

$\Rightarrow S_{\text{AuNPs}} = 4\pi r_{\text{Au}}^2 N_{\text{Au}}^{2/3} \quad N_{\text{S}} \approx S_{\text{AuNPs}} / \pi r_{\text{Au}}^2 = 4 N_{\text{Au}}^{2/3}$

$P \approx N_{\text{S}} / N_{\text{Au}} = 4 / N_{\text{Au}}^{1/3} \quad N_{\text{Au}} \approx 1000 \quad P \approx 40\%$

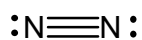
2. Weg:



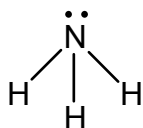
$$P\% \approx \frac{\frac{V_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}} - \frac{V'_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}}}{\frac{V_{\text{AuNPs}}}{V_{\text{Au}}}} \times 100\% = \frac{\left(\frac{r_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}}\right)^3 - \left(\frac{r'_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}}\right)^3}{\left(\frac{r_{\text{AuNPs}}}{r_{\text{Au}}}\right)^3} \times 100\% = \frac{(15\text{Å})^3 - (12.12\text{Å})^3}{(15\text{Å})^3} \times 100\% \approx 47\%$$

Lösung Aufgabe 5

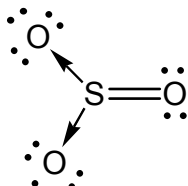
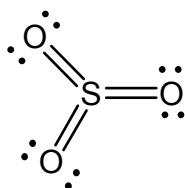
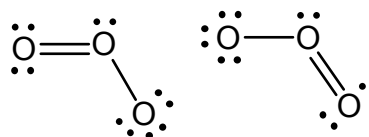
5-1 a)

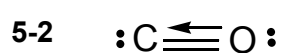


b)



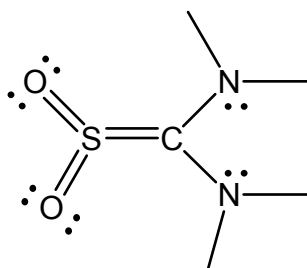
c)





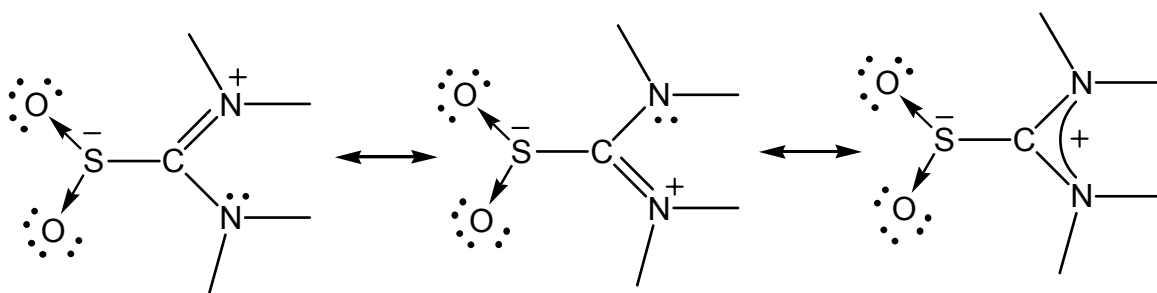
Formale Ladungen C^{-1} ; O^{+1}
 Oxidationszahlen C^{2+} ; O^{2-}

5-3



5-4 S: (b) trigonal planar C: (b) trigonal planar N: (a) trigonal pyramidal

5-5



Lösung Aufgabe 6

6-1 $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.23 \times 10^{-4}, [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.23 \times 10^3$$

$$K_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 4.69 \times 10^{-11}, [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4.69 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$$

(a)

(b)

6-2 $P_{\text{CO}_2} = (1.01 \times 10^5 \text{ Pa}) \times 3.60 \times 10^{-4} = 36.36 \text{ Pa}$

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = K_{\text{CO}_2} \times P_{\text{CO}_2} = 0.0344 \times (36.36 \text{ Pa} / 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}) = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

6-3 Löslichkeit $= [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$
 $([\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(aq)}] \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 2.48 \times 10^{-8} \text{ mol/L und}$
 $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} / ([\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-]) = K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11} \text{ mol/L,}$
 kann beides vernachlässigt werden)

$$\approx [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-]$$

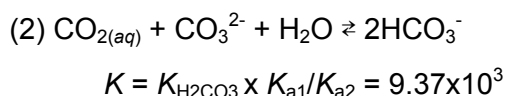
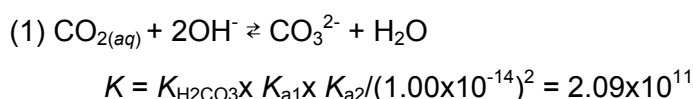
$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2(aq)}] = K_{a1} K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = (2.23 \times 10^{-4}) \cdot (2.00 \times 10^{-3}) = 4.46 \times 10^{-7}$$

aus 6-2, $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L,}$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2.35 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{Löslichkeit} = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] = 1.24 \times 10^{-5} + 2.35 \times 10^{-6} = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

6-4 In $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ NaOH Lösung ist die Löslichkeit von CO_2 wegen der folgenden Reaktionen viel größer



Zusammenfassung von (1) und (2): $\text{CO}_{2(aq)} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \quad K = 4.43 \times 10^7$

Bei einem so großen Wert für K wird am Ende alles OH^- in HCO_3^- umgewandelt sein.

$$\Rightarrow [\text{HCO}_3^-] \square 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.82 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad [\text{H}^+] = 5.49 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8.54 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \text{Löslichkeit} = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\approx [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.24 \times 10^{-5} + 1.00 \times 10^{-3} + 8.54 \times 10^{-6} = 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

6-5 $K_{eq} = K_{sp} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{a1} / K_{a2} = (4.50 \cdot 10^{-9}) \cdot (2.00 \cdot 10^{-3}) \cdot (2.23 \cdot 10^{-4}) / (4.69 \cdot 10^{-11}) = 4.28 \cdot 10^{-5}$

6-6 $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

Aus 6-5: $K = 4.28 \times 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 / [\text{CO}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2 / [\text{CO}_{2(aq)}]$

Aus 6-2: $[\text{CO}_{2(aq)}] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L,}$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 0.510 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 20.5 \text{ mg/L}$$

6-7 HCO_3^- ist die hauptsächlich in der Lösung vorkommende Spezies.
 Der pH-Wert der Lösung kann wie folgt abgeschätzt werden

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 = (3.65 + 10.33)/2 = 6.99 \approx 7.00,$$

wobei K_{a1} und K_{a2} die Dissoziationskonstanten von H_2CO_3 sind.

Bei pH = 7.00 können $[OH^-]$ und $[H^+]$ vernachlässigt werden.

Außerdem ist $[CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$ (aus 6-1)

Säurebindungsvermögen = $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \approx [HCO_3^-]$

Aus 6-6 Massenbilanz $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$

Säurebindungsvermögen = $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

6-8 Massenbilanz $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$

$[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg/L} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

eingesetzt in $K_{eq} = 4.28 \times 10^{-5} = [Ca^{2+}][HCO_3^-]^2 / [CO_{2(aq)}] = 4[Ca^{2+}]^3 / [CO_{2(aq)}]$

$[CO_{2(aq)}] = 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$P_{CO_2} = ([CO_{2(aq)}] / K_{CO_2}) \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 4.28 \times 10^3 \text{ Pa}$

Lösung Aufgabe 7

7-1

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] - 2k_2[O_3][O]$$

$$-\frac{d[O]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O]$$

7-2

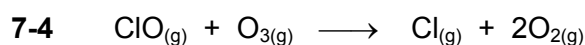
$$K = \frac{[O][O_2]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad [O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_3][O] = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

7-3

$$-\frac{d[O]}{dt} = 0 \quad -k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O] = 0$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_2[O_3][O] = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$



7-5 Entsprechend der Gleichung $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$,
ergibt sich als Verhältnis der Konstanten $e^{(14.0-2.1) \times 1000 / (8.314 \times 298)} = 122$.

Lösung Aufgabe 8

8-1 1 8-2 0 kJ/mol 8-3

8-4 (c) Positiv unter $T_{1/2}$, aber negativ über $T_{1/2}$

8-5 (d) Abnahme unter $T_{1/2}$, aber Zunahme über $T_{1/2}$

8-6 $K = k_f/k_b$

8-7 $dC_U/dt = k_f C_N - k_b C_U$

$$= k_f(C - C_U) - k_b C_U = k_f C - k_f C_U - k_b C_U = k_f C - (k_f + k_b)C_U \quad (1)$$

$$K = k_f/k_b = (C_U)_{eq}/(C_N)_{eq}$$

$$1/K = k_b/k_f = (C_N)_{eq}/(C_U)_{eq}$$

$$\Rightarrow k_b/k_f + 1 = (C_N)_{eq}/(C_U)_{eq} + 1$$

$$\Rightarrow (k_b + k_f)/k_f = [(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}]/(C_U)_{eq}$$

$$\Rightarrow (k_b + k_f)/k_f = C/(C_U)_{eq}$$

$$C = [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] / k_f \quad (2)$$

Ersetzt man nun C in Gleichung (1) durch C aus Gleichung (2) erhält man

$$dC_U/dt = k_f \{ [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] / k_f \} - (k_f + k_b)C_U$$

$$= [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] - (k_f + k_b)C_U$$

$$= - (k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{eq}]$$

Praktische Klausur

Experiment 1 Organische Synthese

Ausrüstung

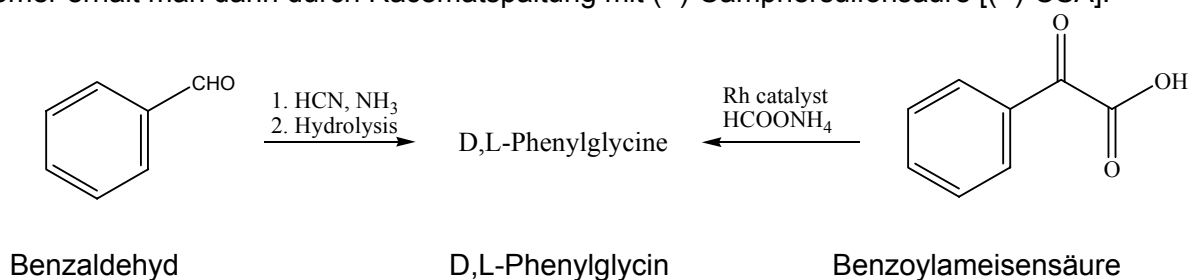
Material	Anzahl	Material	Anzahl
Heiz-/Rührplatte mit Stativ	1	Wägepapier	10
Magnetrührstäbchen	2	Probegläschen (20 mL) (blaues Etikett mit deinem Code und „ ¹ H NMR“ beschriftet)	1
Magnetrührstabentferner	Pro 2 Personen	Probegläschen (20 mL) (rosa Etikett mit deinem Code und “[α] _D ” beschriftet)	1
Vakuumpumpe	Pro 2 Personen	Glasstab	1
Stativklemme und -muffe	3	Spatel	2
Thermometer	1	Septum (Gummiverschluss)	2
Pasteurpipette	5	Wasserbad (Edelstahl)	1
Pipettensauger	2	Eisbad (Styropor)	1
Messzylinder (10 mL)	1	Kanüle	1
Messzylinder (25 mL)	1	Wasserflasche mit deion. H ₂ O	1
Rundkolben (25 mL)	1	Handschuhe (Baumwolle)	1 Paar
Rundkolben (50 mL)	1	Handschuhe (Latex)	1 Paar
Glasfiltertrichter (Glasfritte) (50 mL) (Mit deinem Code beschriftet)	1	Kolbenständer (Gummi)	1 Stck.
Glasfiltertrichter (Glasfritte) (70 mL) (Mit deinem Code beschriftet)	1	Papiertücher	1 Rolle
Saugflasche mit Dichtung (Guko) (250 mL)	1	Kimwipes (Papiertücher)	1 Box
Kühler	1	Glastrichter	1
Teflon-Manschette für Kühler (<i>du kannst am engeren Ende 1 cm abschneiden, damit sie besser auf den Schliff passt.</i>)	1	Becherglas (800 mL)	1
Schutzbrille	1	Becherglas (400 mL)	1

Chemikalien

Chemikalie	Formel	M	Menge	R-Sätze	S-Sätze
Ethanol	C_2H_5OH	46,07	50 mL	11	7-16
Lösungsmittel-Mischung [pre-mixed solvents ethylene glycol:ethanol (2:9)]	$(CH_2OH)_2$	-	50 mL	22	-
Benzoylameisensäure [benzoylformic acid]	$C_8H_6O_3$	150,13	Siehe Etikett	<u>36/37/38</u>	<u>26-28-36</u>
Ammoniumformiat [ammo- nium formate]	HCO_2NH_4	63,06	7,57 g	<u>36/37/38</u>	<u>26-36</u>
D,L-Phenylglycin [D,L- phenylglycine]	$C_8H_9NO_2$	151,16	Siehe Etikett (Wird für Schritt 2 zur Verfügung gestellt)	-	<u>22-24/25</u>
Pentamethylcyclopenta- dienylrhodium(III)-chlorid Dimer	$[(CH_3)_5C_5RhCl_2]_2$	-	37,2 mg	20/21/22, 36/37/38	<u>26, 36</u>
(1S)-(+)-10-Camphersulfon-säure [(+)- (CSA)]	$C_{10}H_{16}O_4S$	232,30	1,80 g	34	26- 36/37/39- 45

Synthese von D,L-Phenylglycin und dessen Racematspaltung

Eines der Enantiomere von Phenylglycin ist eine wichtige Ausgangsverbindung zur Synthese von β -Lactam-Antibiotika. Die industrielle Produktion von optisch aktivem Phenylglycin erfolgt durch den "Adeno-Prozess". Dabei wird Benzaldehyd mit HCN/NH_3 umgesetzt. Anschließende Hydrolyse ergibt dann racemisches D,L-Phenylglycin. Das gewünschte Enantiomer erhält man dann durch Racematspaltung mit (+)-Camphersulfonsäure [(+)-CSA].



Bei dieser Aufgabe geht es um eine alternative Synthese von racemischem D,L-Phenylglycin (auch als R- und S-Isomer bezeichnet) durch reduktive Aminierung. Die Umsetzung von Benzoylameisensäure mit Ammoniumformiat unter Rh-Katalyse ergibt D,L-Phenylglycin. Das racemische D,L-Phenylglycin wird dann mit (+)-Camphersulfonsäure [(+)-CSA] in Wasser zu den entsprechenden diastereomeren Salzen umgesetzt. Die Löslichkeit des D-Phenylglycin•(+)-CSA Salzes beträgt 5,75 g/100g H₂O, während das diastereomere L-Phenylglycin•(+)-CSA Salz eine Löslichkeit von >150 g/100g H₂O bei 25 °C hat. Die che-

mische Ausbeute der Synthese sowie die optische Reinheit des nach der Racematspaltung erhaltenen Salzes soll bestimmt werden.

Während der Aufgabe 1 (Schritt 1 & 2) sind Latex-Einmalhandschuhe zu tragen.

Schritt 1: Synthese von D,L-Phenylglycin

Die folgenden bereits exakt eingewogenen Chemikalien werden ohne weitere Einwaage direkt eingesetzt: Benzoylameisensäure; Ammoniumformiat; Rh-Katalysator; (+)-Camphersulfonsäure [(+)-CSA].

1. In einen 50 mL Rundkolben mit Magnetührstäbchen wird die vor-eingewogene Probe Benzoylameisensäure gegeben (ungefähr 1,80 g; **Vorsicht: reizend, Kontakt mit der Haut vermeiden**). Die genaue Einwaage steht auf dem Probenglas. Notiere die exakte Masse auf dem Antwortblatt und lasse die Angabe vom Laborassistenten bestätigen! Dazu werden die bereits abgewogenen 7,57 g Ammoniumformiat (HCO_2NH_4), die 37,2 mg des Rh-Katalysators (**Achtung: der Katalysator ist in einem Wägepapier in einem Plastikbeutel eingepackt. Vorsicht beim Auspacken!**) und 22 mL der bereitgestellten Lösungsmittelmischung gegeben.
2. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler mit Teflonmanschette (anstelle von Schliff-fett) versehen (schneide ca. 1 cm vom schmalen Rand ab, damit die Manschette nicht übersteht). Der Kühler wird mit einem Septum verschlossen. Zum späteren Druckausgleich beim Erhitzen wird in das Septum die Kanüle gesteckt. Befestige die Apparatur an der Stativstange über dem Magnetrührer. Der Kolben wird in einem heißen Wasserbad erwärmt. Das heiße Wasser wird vom Laborassistenten bereitgestellt. (**Achtung: Der Kühler wird mit Luftkühlung betrieben. Daher muss kein Kühlwasser angeschlossen werden.**) Die Reaktionsmischung wird dann bei einer Temperatur von 68 – 72 °C gerührt. Die Temperatur des Wasserbades muss dazu gegebenenfalls durch entsprechende Zugabe von kaltem Wasser oder Erhitzen nachgeregelt und konstant gehalten werden.
3. Die Mischung wird während der Reaktion trübe und die Farbe verändert sich von gelb zu dunkel-grün. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt auszufallen (normalerweise nach ca. 25 ~ 35 Minuten). Dann wird das heiße Wasser des Wasserbades gegen Leitungswasser ausgetauscht und der Kolben zur Abkühlung für weitere 10 Minuten gerührt.
4. Gib zu der Mischung im Kolben 15 mL deionisiertes Wasser und rühre für weitere 10 Minuten.

5. Wiege den größeren der beiden Glasfiltertrichter (Glasfritte) (gekennzeichnet mit deinem „student code“) und notiere dessen Masse im Antwortblatt. Lass das Ergebnis vom Laborassistenten bestätigen. Benutze dann den Magnetstabentferner, um das Rührstäbchen aus dem Kolben zu entfernen. Isoliere das Produkt durch Vakuumfiltration (= Abnutschen über den Glasfiltertrichter). Wasche das Produkt viermal mit jeweils 10 mL Ethanol. Unterbreche dafür während des Waschvorgangs das Vakuum. Benutze dann den Glasstab, um den Niederschlag im Ethanol vorsichtig aufzuschlämmen. Danach lege wieder Vakuum an.
6. Um eine schnellere Trocknung zu gewährleisten, verteile das Produkt anschließend vorsichtig über die gesamte Fläche der Fritte. Zur Trocknung wird der gesamte Glasfiltertrichter dann dem Laborassistenten übergeben. Dieser trocknet das Produkt 1,5 Stunden lang bei 100 °C im Trockenschrank.

Während das Produkt trocknet, beginne mit der Bearbeitung des Experimentes 2. Wenn dein Produkt trocken ist, wirst du benachrichtigt. Der anschließende Schritt 2 des Experimentes 1 dauert dann noch mindestens eine weitere Stunde.

7. Wiege das getrocknete Produkt [(D,L)-Phenylglycin] und notiere die Masse im Antwortblatt. Lass die Masse durch den Laborassistenten bestätigen. Berechne die chemische Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Menge an Benzoylameisensäure). Die Reinheit des Produktes wird durch ^1H -NMR Analyse ermittelt. Dazu fülle das Produkt in das bereitgestellte Glasgefäß mit dem blauen Etikett (gekennzeichnet mit „ ^1H NMR“ und deinem „student code“). Gib dieses Gefäß dann dem Laborassistenten ab. Du erhältst dann eine neue Probe D,L-Phenylglycin für den nachfolgenden Schritt 2.

Schritt 2. Racematspaltung von D,L-Phenylglycin durch (+)-Camphersulfonsäure [(+)-CSA]

1. Überführe die neue, bereits vor-eingewogene Probe D,L-Phenylglycin, die du vom Laborassistenten erhalten hast, in den 25 mL Rundkolben. Notiere die exakte Einwaage, die auf dem Gefäß notiert ist, auf deinem Antwortblatt und lasse diese Angabe vom Laborassistenten bestätigen. Gib die vor-eingewogene Probe (+)-Camphersulfonsäure [(+)-CSA] (1,80 g) und ein Magnetührstäbchen hinzu. Befestige die Apparatur an einem Stativ über dem Magnetrührer. Füge deionisiertes Wasser (4 mL) hinzu und erhitze den Kolben unter Rühren in einem heißen Wasserbad auf 90 ~ 100 °C. (Heißes Wasser bekommst du wiederum vom Laborassistenten). Halte die Reaktionsmischung für ca. 10 Minuten bei dieser Temperatur, bis die Lösung klar wird.

2. Entferne das heiße Wasserbad und lass die Reaktionsmischung innerhalb von 10~15 Minuten auf Raumtemperatur abkühlen. Verschließe den Kolben dann mit einem Septum und kühle den Kolben für 15 Minuten im Eisbad (Styroporgefäß). Die ersten Kristalle sollten sich nach ca. 20 Minuten bilden. Ist dies nicht der Fall, lass dir vom Laborassistenten Impfkristalle („seed crystals“) geben.
3. Wiege den kleinen Glasfiltertrichter (markiert mit deinem „student code“) und lass die Masse vom Laborassistenten bestätigen. Isoliere nach vollständiger Kristallisation das Produkt durch Vakuumfiltration. Entferne vor dem Filtrieren das Rührstäbchen mit dem Magnetstabentferner. Wasche den Niederschlag gründlich zweimal mit jeweils 5 mL eisgekühltem, deionisiertem Wasser.
4. Übergib zur Trocknung den gesamten Glasfiltertrichter dem Laborassistenten. Das Produkt wird im Trockenschrank 20 Minuten lang bei 100 °C getrocknet. Du wirst benachrichtigt, wenn das Produkt trocken ist. Wiege dann das Produkt aus und lass dir die Masse vom Laborassistenten bestätigen. Notiere das Ergebnis im Antwortblatt und berechne die chemische Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte racemische D,L-Phenylglycin!).
5. Die optische Reinheit des isolierten diastereomeren Salzes wird später durch Polarimetrie vom Laborassistenten bestimmt werden. Überführe dazu das getrocknete Produkt in das Glasgefäß mit dem rosa Etikett (gekennzeichnet mit $[\alpha]_D$ und deinem „student code“). Gib dann dieses Gefäß dem Laborassistenten ab.

Falls du aus Zeitgründen dein Produkt nicht mehr selber trocknen und auswiegen konntest, wird dies später vom Laborassistenten nachgeholt. Übergib dazu das abgesaugte Salz im Glasfiltertrichter am Ende der Klausur. Allerdings werden dir dafür 15 Punkte vom Ergebnis abgezogen.

Experiment 2

Identifikation von unbekannten anorganischen Proben

Beachte

- (1) Diese praktische Aufgabe ist eine Tüpfelanalyse. Du kannst sie auf der weißen Tüpfelplatte oder auf der schwarzen Plastikfolie (für weiße Niederschläge) durchführen.
- (2) Überprüfe die Ausstattungs- und Reagenzienliste.
- (3) **Überprüfe auch sorgfältig, ob die "code number" der unbekannten Probe mit der "code number" auf der mit gelieferten Liste übereinstimmt.**
- (4) Das Volumen jeder unbekannten Lösung beträgt ungefähr 1,5 mL (etwa 30 Tropfen). **Es werden keine weiteren Reagenzien oder Proben zur Verfügung gestellt.**
- (5) Trage nur sichere Resultate in das Antwortblatt ein.
- (6) Stelle sicher, dass der Schalter der "battery box" geschlossen ist.
- (7) Du erhältst 8 Punkte für jede korrekte Identifikation.

Einleitung

Gegeben sind 12 unbekannte Proben in einer Plastiktüte: 9 unbekannte Lösungen in Plastiktropfern und 3 unbekannte Festkörper in Phiolen (kleine Gefäße). Alle unbekannten Proben sind mit einem dreistelligen Code versehen. Prüfe sorgfältig, ob dieser Code mit dem auf der Liste (wird mit den Proben mit geliefert) der unbekannten Substanzen übereinstimmt. Schreibe dann deinen „student code“ und deinen Namen auf die Liste. Jede Phiole enthält ungefähr 20 mg Kristalle oder Pulver eines Reinstoffes. Jeder Plastiktropfer enthält ungefähr 1,5 mL Lösung eines Reinstoffes in Wasser. Die Konzentrationen der unbekannten Lösungen liegen im Bereich von 0,05 bis 0,5 M (mol/L).

Die unbekannten Proben enthalten:

HCl	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	ZnCl ₂	NH ₄ SCN
NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃	BaCl ₂	K ₄ Fe(CN) ₆

Beachte

- (1) Zwei unbekannte Proben kommen zwei Mal vor.
- (2) Kristallwasser ist in obigen Formeln nicht angegeben.

Auf deinem Laborplatz befindet sich ein Plastikkorb mit der Ausstattung, den unbekannten Proben und den in diesem Experiment zu verwendenden Reagenzien.

Ausstattung	Anzahl	Ausstattung	Anzahl
Pt-Draht (Elektrode)	1	Au-Draht (Elektrode)	1
“battery box”	1	Batterie	2
Tüpfelplatte	1	Schwarzer runder Plastikfilm	1
Schere	1	Plastiktropfer (1 mL)	5
Kleiner Löffel	2		

Reagenzienliste

Reagenz	Konz.	Reagenz	Konz.
KI	0,1M	pp (Phenolphthalein)	0,01%
FeCl ₃	0,1M	Stärkelösung	0,01%

2-1 Benütze die gegebenen Reagenzien, die Reaktionen der Proben untereinander und eine einfache Elektrolyseanordnung um die Proben zu identifizieren. Schreibe die dreistelligen Codes in die entsprechenden Zeilen auf dem Antwortblatt.

Beachte

Gib die beiden Elektroden (Pt- und Au-Draht) und die beiden Batterien nach der Arbeit zurück in die ursprünglichen Behälter und stelle diese zusammen mit der anderen Ausrüstung und den unbekannten Proben in den Plastikkorb.

2-2 In dieser praktischen Arbeit hast du eine Reihe von Testreaktionen zur Bestimmung der unbekannten Proben durchgeführt.

- A. Schreibe die Gleichung für die Elektrolyse an, mit deren Hilfe du die Probe ZnCl₂ finden kannst.
- B. Schreibe eine Gleichung, die zeigt, wie der Zn-Belag von der Elektrode entfernt werden könnte. Dabei darfst du nur die Platzausrüstung (Geräte und Chemikalien) verwenden.

Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Matthias Bock	Gisela Gymnasium, München	13 Bayern
Gregor Bruns	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	11 Sachsen
Leon Freitag	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	11 Thüringen
Malte M. Gersch	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer	12 Rheinland-Pfalz
Marcel Haft	Goetheschule Ilmenau	11 Thüringen
Sascha Jähnigen	Gymnasium Einsiedel, Chemnitz	10 Sachsen
Johanna Langner	Klettgau-Gymnasium, Waldshut-Tiengen	11 Baden-Württemberg
Richard Pilz	Otto-Nagel-Oberschule, Berlin	13 Berlin
Igor Pochorovski	Gymnasium bei St. Michael, Schwäb. Hall	13 Baden-Württemberg
David Pöllmann	Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth	13 Bayern
Felix Schreck	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Philipp Steininger	Leibniz-Gymnasium, Altdorf	11 Bayern
Martin Thomas	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	11 Thüringen
Stephanie Voß	Carl-Friedrich-Gauß-Gym., Frankfurt	13 Brandenburg
Reinhard Zschoche	Landesgymnasium St. Afra, Meißen	12 Sachsen

An der **37. Internationalen Chemie-Olympiade 2005 in Taipei** nahmen 59 Länder mit insgesamt 225 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 9 von 59 Mannschaften.

Gregor Bruns	(85,8 % Rang 46)	Silbermedaille
Malte M. Gersch	(87,3 % Rang 41)	Silbermedaille
David Pöllmann	(85,3 % Rang 50)	Silbermedaille
Martin Thomas	(86,7 % Rang 43)	Silbermedaille

Betreuer: Wolfgang Hampe, Prof. Dr. Carsten Schmuck, Dr. Jörg Wagler

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemieolympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil. Die Teilnehmer der folgenden Jahre sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

(+ = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

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	01	02	03	04	05	
Argentina																												+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Armenia																																					o	o
Australien																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Austria																																						
Azerbaijan																													o	o		+	+	+	+	+	+	+
Belarus																														+	+	+	+	+	+	+	+	+
Belgium																																						
Brasil																																						
Bulgaria																																						
Canada																																						
China																																						
Chinese Taipei																																						+
Croatia																																						
Cuba																																						
Cyprus																																						
Czech Rep.																																						
Czechoslovakia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Denmark																																						
DDR																																						
Egypt																																						
Estonia																																						
Finland																																						
France																																						
Germany																																						+
Greece																																						
Hungary	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Iceland																																						
India																																						
↑ Jahr → Land	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	01	02	03	04	05	

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land , Jahr → ↓	6 8	6 9	7 0	7 2	7 3	7 4	7 5	7 6	7 7	7 8	7 9	8 0	8 1	8 2	8 3	8 4	8 5	8 6	8 7	8 8	8 9	9 0	9 1	9 2	9 3	9 4	9 5	9 6	9 7	9 8	9 9	0 0	0 1	0 2	0 3	0 4	0 5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Indonesia																										o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Iran																																																														+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

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	01	02	03	04	05	
Turkey																																						
Turkmenistan																																						
UdSSR																																						
Ukraine																																						
United King- dom																																						
United States																																						
Uruguay																																						
Venezuela																																						
Vietnam																																						
↑ Jahr → Land	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	01	02	03	04	05	
Anzahl	3	4	7	7	7	9	12	12	11	11	11	11	13	4	7	8	0	1	2	2	6	6	6	8	0	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	6	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	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15		* Teilnahme außer Konkurrenz							DK	FIN	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 134)

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	CDN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35				CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 134)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
	IND	NL	GR	D	TPE	ROK	RUS	H	GB	J		
1.	RC	RC	RC	RC	ROK							
.	ROK	T	IR	ROK	VN							
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR							
.	RUS	ROK	T	UA	RUS							
5.	IR	A	BY	D	AZ							
.	TR	UA	RUS	PL	TPE							
.	IND	USA	IND	TPE	T							
.	AUS	PL	SGP	H	RA							
.	TPE	IND	D	TR	D							
10	T	D	TPE	VN	IND							
.	SGP	IR	UA	IND	A							
.	PL	H	PL	IR	CZ							
.	RO	RUS	CDN	RO	UA							
.	F	CDN	CZ	LT	PL							
15	SK	TR	RO	CZ	AUS							
.	H	AUS	KZ	USA	TR							
.	VN	GB	VN	SGP	H							
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK							
.	RA	E	GB	AZ	USA							
20	BY	SK	AUS	AUS	GB							
.	C	BY	H	KZ	RO							
.	D	VN	SK	GB	BY							
.	GB	FIN	USA	J	SGP							
.	UA	F	YVA	A	J							
25	A	LT	IND	BY	RI							
.	MEX	CZ	F	SK	LV							
.	DK	KZ	A	T	BG							
.	CDN	LV	I	RA	HR							
.	EST	NL	TR	EST	MEX							
30	RI	RO	AZ	F	KZ							
.	HR	RA	MEX	NZ	LT							
.	I	EST	LT	SLO	F							
.	N	HR	NL	HR	EST							
.	BG	BG	FIN	LV	CDN							
35	CY	NZ	HR	NL	I							
.	KZ	I	J	I	DK							
.	B	DK	DK	CH	SLO							
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN							
.	NZ	N	GR	RI	NL							
40	CH	YVA	LT	S	IRL							
.	E	MEX	E	BG	GR							
.	FIN	BR	TM	KS	NZ							
.	SLO	S	BR	E	KS							
.	NL	RI	BG	GR	S							
45	LV	TM	CH	BR	B							
.	BR	B	NZ	TM	BR							
.	S	IRL	IS	CY	CH							
.	YVA	CH	IRL	YVA	P							
.	IRL	C	CY	IRL	IS							
50	GR	CY	KS	IS	N							

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
AUS	Australien	LV	Lettland
AZ	Aserbeidschan	LT	Litauen
B	Belgien	MEX	Mexiko
BG	Bulgarien	MGL	Mongolei
BY	Weißrußland	N	Norwegen
BR	Brasilien	NL	Niederlande
C	Kuba	NZ	Neuseeland
CDN	Kanada	P	Portugal
CH	Schweiz	PE	Peru
CS	Tschechoslowakei	PL	Polen
CY	Zypern	RA	Argentinien
CZ	Tschechische Republik	RI	Indonesien
D	Bundesrepublik Deutschland	RC	China
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RO	Rumänien
DK	Dänemark	ROK	Südkorea
E	Spanien	ROU	Uruguay
EAK	Kenia	RUS	Russische Föderation
EST	Estland	S	Schweden
ET	Ägypten	SGP	Singapur
F	Frankreich	SK	Slowakische Republik
FIN	Finnland	SLO	Slowenien
GB	Großbritannien	SU	Sowjetunion
GR	Griechenland	T	Thailand
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	TJ	Tadschikistan
H	Ungarn	TM	Turkmenistan
HR	Kroatien	TPE	Chinesische Taipei
I	Italien	TR	Türkei
IND	Indien	UA	Ukraine
IR	Iran	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IRL	Irland	VN	Vietnam
IS	Island	WAN	Nigeria
J	Japan	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YVA	Venezuela
KWT	Kuwait		

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam Olaf Börnsen Peter Koscher Alexander Kud		
1975	Karin Heimes Rainer Nowak Jens-Uwe Voß Armin Wagner	(Anerkennung) (Anerkennung)	Marburg Bonn Kiel Marburg
1976	Eckart Kaufmann Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	 (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) (Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (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 Poreda 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	Matthas Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugenddorf-Christopherusschule Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arno Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahel 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 Landkreis gym. 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 Athenaeum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäb. Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rauh	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2004	Michael Hell	(Gold, Rang 13)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Brehm	(Gold, Rang 29)	Goetheschule Ilmenau
	Lukas Reck	(Silber, Rang 41)	Karls-Gymnasium, Stuttgart
	Frank Biedermann	(Silber, Rang 62)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns	(Silber, Rang 46)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden
	Malte M. Gersch	(Silber, Rang 41)	Hans-Purmann-Gymnasium, Speyer
	David Pöllmann	(Silber, Rang 50)	Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth
	Martin Thomas	(Silber, Rang 43)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena