



**38. Internationale
Chemie-Olympiade
Korea 2006**

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

Band 12

Vorwort und Danksagungen

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 2006 in Gyeongsan (Korea) stattfand, qualifizieren.

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 werden zu Hause gelöst - d.h. für ihre Bearbeitung steht großer Zeitraum zur Verfügung und es dürfen beliebige Bücher benutzt werden.

Im Gegensatz dazu müssen 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 reicht 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 Chemie-Olympiade 2006 in Gyeongsan zusammengestellt.

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

www.ipn.de (Wettbewerbe) und www.fcho.de und über die Kontaktadressen auf Seite 2.

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

Besonder möchte ich mich bei denen bedanken, die mir beim Entwerfen und Korrekturlesen der Auswahlaufgaben geholfen haben: Michael Hell, Dmitrij Rappoport, Dr. Wolfgang Mohr, PD Sabine Nick, Alexander Rodenberg, Prof. Dr. Carsten Schmuck, Dr. Jörg Wagler.

Die Beauftragten für die Chemie-Olympiade in den einzelnen Bundesländern machen das Auswahlverfahren im gesamten Bundesgebiet durchführbar. Auch Ihnen möchte ich insbesondere für die zeitaufwändige Korrektur der 2. Rund danken.

Das gesamte Auswahlverfahren wäre nicht durchführbar, gäbe es im Hintergrund im Sekretariat nicht Frau Barfknecht, die Unterkünfte organisiert, Reisekosten abrechnet, Aufgaben drucken lässt und verschickt, Einladungen absendet und vieles mehr. Ihr gilt besonderer Dank.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

IPN, Universität Kiel, z.H. Dr.Bünder	Telefon: 0431-880-5013
Olshausenstraße 62	Fax: 0431-880-5468
24098 Kiel	Email: buender@ipn.uni-kiel.de

Sekretariat Frau Barfknecht	Telefon: 0431-880-3168
IPN, Olshausenstraße 62	Fax: 0431-880-5468
24098 Kiel	Email: barfknecht@ipn.uni-kiel.de

Wolfgang Hampe	Telefon: 0431-79433
Habichtweg 11	
24147 Klausdorf	Email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO)

Christoph Jacob	
Erlenweg 4	Email: info@fcho.org
61138 Niederdorfelden	

Seiten im Internet :	www.ipn.de (Wettbewerbe)
	www.fcho.de

Verantwortlich für die organischen und die praktischen Aufgaben:

Dr. Wolfgang Bünder

Verantwortlich für die nichtorganischen Aufgaben:

Wolfgang Hampe

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	6
Zweite Runde	Seite	9
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	17
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	26
Vierte Runde (Theorie)	Seite	35
Vierte Runde (Praxis)	Seite	47

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	52
Zweite Runde	Seite	57
Dritte Runde, Klausur 1	Seite	69
Dritte Runde, Klausur 2	Seite	77
Vierte Runde.....	Seite	86

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur.....	Seite	102
Lösungen	Seite	118
Praktische Klausur.....	Seite	127

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Korea.....	Seite	133
---------------------------------------	-------	-----

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1 Stimmen Angaben aus einem Katalog?

In Katalogen findet man Angebote für konzentrierte Schwefelsäure, 95 – 98 prozentige Lösung. Auf der gelieferten Flasche findet sich dieselbe Angabe und dazu noch „1L = 1,84 kg“. Um die Konzentration einer solchen Säure zu überprüfen, verdünnt ein Schüler 5 mL davon auf 500,0 mL. Davon nimmt er fünf Proben zu je 10,00 mL und titriert sie mit eingestellter Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 0,1760 \text{ mol/L}$):

Probe	1	2	3	4	5
V(NaOH) in mL	20,15	19,65	21,30	20,40	20,35

- Bestimmen Sie die Konzentration (mol/L) der Schwefelsäure in der 500 mL - Portion.
- Berechnen Sie den Massengehalt von Schwefelsäure in der ursprünglichen Lösung.
- Bestimmen Sie den molaren Anteil (Molfraktion x) von Schwefelsäure in der ursprünglichen Lösung.

Aufgabe 1-2 Aluminiumherstellung

Das Metall Aluminium ist aus unserer modernen Alltagswelt nicht mehr wegzudenken. Rohstoff für die Herstellung von Aluminium ist Bauxit, das Aluminiumoxid enthält.

- Nennen Sie mindestens drei Vorteile, die Aluminium gegenüber Eisen als Werkstoff bietet. Geben Sie auch Nachteile an.
Geben Sie den ungefähren Anteil von Al_2O_3 in Bauxit an, nennen Sie Lagerstätten von Bauxit, die zurzeit abgebaut werden und erklären Sie, wie es zum Namen Bauxit kam.

Zur Herstellung von Aluminium muss zunächst Aluminiumoxid (Korund) aus Bauxit abgetrennt werden.

Dann wird eine Lösung von Korund in Kryolith einer Schmelzflusselektrolyse unterzogen. Die Badtemperatur beträgt ungefähr 970°C , man arbeitet z.B. mit einem Strom von 130 kA und 95%iger Stromausbeute bei einer Spannung von 5 bis 7 V.

- Beschreiben Sie den heute verwendeten Prozess zur Abtrennung von Aluminiumoxid. Verwenden Sie dazu auch Reaktionsgleichungen.
- Geben Sie die Formel für Kryolith und den Grund an, warum es verwendet wird. Geben Sie bei der Elektrolyse die Primär- und gegebenenfalls Sekundärreaktion(en) an der Anode und Kathode an. Formulieren Sie ein Gesamtreaktionsschema, das auch die Sekundärreaktion(en) berücksichtigt.

Aufgaben 1.Runde

Es soll der Verbrauch für die Herstellung von 1 t Aluminium festgestellt werden.

- d) Berechnen Sie, wie viel Energie (in kWh), wie viel Bauxit (mit 60 Massen% an Al_2O_3) und wie viel Anodenmaterial Graphit dazu nötig sind. Nehmen Sie eine Elektrolysespannung von 5,0 V und wieder eine Stromausbeute von 95% an.

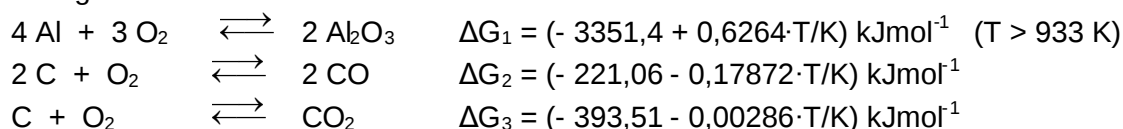
Die thermodynamischen Daten der folgenden Tabelle gelten überschlägig für 970°C und sollen für die folgende Teilaufgabe verwendet werden.

	$\text{Al}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$
$\Delta_f H$ in kJ/mol bei 970 °C	48	38	- 1610
S in J/(K mol) bei 970 °C	78	238	98

Aus der freien Enthalpie für die Reaktion $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$ kann man näherungsweise die Spannung bestimmen, die theoretisch für die Elektrolyse mit den Produkten Aluminium und Sauerstoff nötig ist. (Tatsächlich muss eine höhere Spannung angelegt werden.)

- e) Berechnen Sie, bei welcher Spannung die Schmelzflusselektrolyse stattfinden müsste.
f) Begründen Sie, warum man Aluminium nicht durch Elektrolyse einer sauren wässrigen Al^{3+} -Lösung herstellen kann.

Für die Temperaturabhängigkeit der betreffenden Reaktionen gelten die folgenden Gleichungen



- g) Berechnen Sie die Mindesttemperatur, von der ab es möglich sein könnte, Aluminiumoxid mit Kohlenstoff zu reduzieren und geben Sie an, welches Kohlenstoffoxid entsteht.

(Tatsächlich geht es nicht, weil bei dieser Temperatur Aluminiumcarbid entsteht.)

Aufgabe 1-3 Ein Versuch zum Selbermachen

In einem Versuch werden 10 mL einer Fe^{3+} -Lösung und 30 mL einer SCN^- Lösung zusammengegeben. Beide Lösungen haben dieselbe, nicht zu hohe Konzentration, anderenfalls ist der Effekt marginal.

Beobachtung 1: Es entsteht eine rote Lösung.

Ein Teil der roten Lösung wird auf das zehnfache Volumen verdünnt.

Beobachtung 2: Die Lösung färbt sich rot-braun.

Zu einem Teil der verdünnten Lösung wird wenig festes Eisen(III)-chlorid zugefügt.

Beobachtung 3: Die Lösung färbt sich rot.

Zu einem anderen Teil der verdünnten Lösung wird wenig festes Ammoniumthiocyanat zugefügt.

Beobachtung 4: Die Lösung färbt sich rot.

- a) *Deuten Sie die vier Beobachtungen.*
- b) *Begründen Sie, warum die Versuchsteile 3 und 4 die Erklärung der Beobachtung 2 stützen.*

Aufgabe 1-4 Zweitsubstitution mit Hindernissen

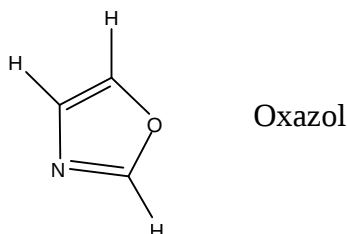
Gesucht ist ein optimaler Syntheseweg zur Herstellung von 1-Brom-3-Chlorbenzol. Stellen Sie dabei nur Reaktionen auf, die eine hohe Produktausbeute ermöglichen.

Ausgangsverbindung der Synthese ist 1-Chlorbenzol.

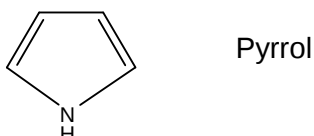
Begründen Sie die einzelnen Schritte der Synthese.

Aufgabe 1-5 Aromatische heterocyclische Verbindungen

Oxazol ist eine Verbindung mit einem aromatischen heterocyclischen Fünfring.



- a) *Zeichnen Sie das Ringsystem mit den p-Orbitalen und den Orbitalen mit freien Elektronenpaaren. Begründen Sie den aromatischen Charakter von Oxazol.*
- b) *Vergleichen Sie die Basizität (Aufnahme von Protonen) zwischen Oxazol und Pyrrol.*



Welches der beiden N-Atome in Oxazol und Pyrrol ist stärker basisch? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit Hilfe der Orbitalbilder (vgl.a) von Oxazol und Pyrrol.

Zweite Runde

Aufgabe 2-1: Chrom und Chromat

1. Ein in der analytischen Chemie oftmals eingesetztes Redoxsystem ist das Chrom(III)/Dichromat-System, dessen Standardpotential $E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +1,380 \text{ V}$ beträgt.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für dieses Redoxsystem und prüfen Sie, ob eine Chrom(III)/Dichromat-Lösung ($c(\text{Cr}^{3+}) = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1 \text{ mol/L}$) aus einer neutralen, iodidhaltigen Lösung mit $E(I^-|I_2) = E^\circ(I^-|I_2) = +0,54 \text{ V}$ elementares Iod freisetzen kann.

Die intensive gelbe Farbe des Chromat-Ions bzw. die intensive orange Farbe des Dichromat-Ions werden oftmals zum Nachweis von Chrom genutzt. Bei einer wichtigen Vorprobe auf Chrom wird beispielsweise Chrom(III)oxid mit Kaliumnitrat und Natriumcarbonat auf einer Magnesia-Rinne aufgeschmolzen. In wässriger Lösung sind mögliche Nachweisreaktionen auf Cr(III) die Umsetzungen mit Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat oder mit elementarem Brom.

- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für alle vier Nachweisreaktionen. Welche Funktionen besitzen bei der Reaktion in der Schmelze Kaliumnitrat und Natriumcarbonat?

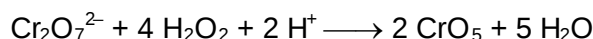
Das Standardpotential des Wasser/Wasserstoffperoxid-Systems beträgt $E^\circ(\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2\text{O}_2) = +1,520 \text{ V}$, das des Bromid/Brom-Systems $E^\circ(\text{Br}^-|\text{Br}_2) = +1,065 \text{ V}$. Aufgrund der Standardpotentiale dürfte die Reaktion von Chrom(III)-Ionen mit Brom nicht als Nachweisreaktion geeignet sein.

- c) Warum kann Brom dennoch als Nachweisreagenz eingesetzt werden? Beziehen Sie Ihre Antwort auf das Standardpotential $E^\circ(\text{Br}^-|\text{Br}_2)$. Stellen Sie alle Schritte Ihrer Berechnungen dar!

Bei einigen Nachweisreaktionen stört die Anwesenheit anderer Stoffe, z.B. dürfen beim Nachweis mit Wasserstoffperoxid keine Bromid- oder Iodid-Ionen vorhanden und beim Nachweis mit Brom darf kein Überschuss an Mn^{2+} -Ionen anwesend sein.

- d) Begründen Sie diese Störungen.

Eine weitere Nachweisreaktion für Chrom ist die Reaktion von Dichromat mit Wasserstoffperoxid, bei der eine intensiv blau gefärbte Verbindung entsteht. Die Reaktionsgleichung lautet:



- e) Was wird bei dieser Reaktion oxidiert und was wird reduziert? Ordnen Sie alle Oxidationszahlen zu!

Aufgaben 2.Runde

2. Eine wichtige Methode, um die Oxidationsstufe von Metall-Ionen zu ermitteln, sind magnetische Messungen. Man kann die magnetische Suszeptibilität messen und daraus das magnetische Moment bestimmen. Andererseits kann man insbesondere bei Metallzentren der ersten Reihe der Übergangsmetalle das rel. magnetische Moment μ nach $\mu = \sqrt{n \cdot (n+2)}$ (n = Anzahl der ungepaarten Elektronen) berechnen. Durch den Vergleich der beiden Werte kann man ggf. auf die formale Oxidationsstufe schließen.

Ein wasserlöslicher, oktaedrisch gebauter, cyanidhaltiger Komplex von Chrom besitzt reduzierende Eigenschaften. Sein magnetisches Verhalten wird durch die Anzahl ungepaarter Elektronen bestimmt, von denen man annimmt, dass sie nicht miteinander wechselwirken (Spin-only Komplex). Er zeigt folgende Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität χ :

Temperatur in K	Suszeptibilität in cm^3 / g
10	$2,74 \cdot 10^{-4}$
20	$1,37 \cdot 10^{-4}$
30	$9,15 \cdot 10^{-5}$
40	$6,86 \cdot 10^{-5}$
50	$5,49 \cdot 10^{-5}$
60	$4,57 \cdot 10^{-5}$
70	$3,92 \cdot 10^{-5}$
80	$3,43 \cdot 10^{-5}$
90	$3,05 \cdot 10^{-5}$
100	$2,74 \cdot 10^{-5}$
110	$2,49 \cdot 10^{-5}$
120	$2,29 \cdot 10^{-5}$
130	$2,11 \cdot 10^{-5}$

Temperatur in K	Suszeptibilität in cm^3 / g
140	$1,96 \cdot 10^{-5}$
150	$1,83 \cdot 10^{-5}$
160	$1,71 \cdot 10^{-5}$
170	$1,61 \cdot 10^{-5}$
180	$1,52 \cdot 10^{-5}$
190	$1,44 \cdot 10^{-5}$
200	$1,37 \cdot 10^{-5}$
210	$1,31 \cdot 10^{-5}$
220	$1,25 \cdot 10^{-5}$
230	$1,19 \cdot 10^{-5}$
240	$1,14 \cdot 10^{-5}$
250	$1,10 \cdot 10^{-5}$
260	$1,06 \cdot 10^{-5}$

f) Zeichnen Sie die magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.

Das magnetische Verhalten des betrachteten Komplexes gehorcht dem einfachen Curie-Magnetismus $\chi = \frac{C}{T}$

g) Ermitteln Sie mit den gegebenen Werten die Curie-Konstante C dieses Komplexes.

Das rel. magnetische Moment berechnet sich hier zu:

$$\mu = \frac{\sqrt{3 \cdot R \cdot C \cdot M}}{N_A \cdot 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{Oersted}^{-1}} \quad \text{mit}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aufgaben 2.Runde

$$M = 364,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ Oersted} = 1 \text{ cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dabei gibt μ an, wieviel Bohrsche Magneton das magnetische Moment beträgt.

- h) Berechnen Sie das magnetische Moment des Komplexes in Bohrschen Magnetonen (BM).

Hinweis: Bei magnetischen Messungen und Berechnungen wird das CGS-Einheiten-System mit den Grundeinheiten Zentimeter (cm), Gramm (g) und Sekunde (s) verwendet. Es wird nach wie vor benutzt, da die in der Literatur tabellierten Werte der magnetischen Momente im SI-System völlig andere Werte aufweisen würden.

- i) In welcher Oxidationsstufe liegt Chrom im Komplex vor?

Tauscht man die Cyanid-Ionen gegen Ammoniak-Moleküle aus, zeigt auch dieser Komplex ein paramagnetisches Verhalten.

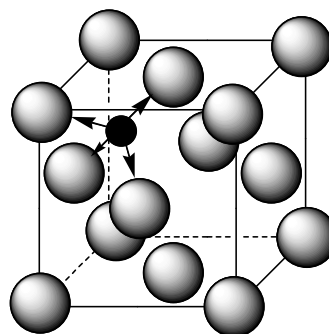
- j) Welches magnetische Moment (in BM) erwarten Sie nach dem Austausch der Liganden für diesen Komplex? Begründen Sie.

Aufgabe 2-2 Spinelle

Spinelle sind im engeren Sinne Mischoxide der Zusammensetzung $M(\text{II})M'(\text{III})_2\text{O}_4$ ($M, M' =$ Metall-Kationen), die ihren Namen dem "Spinell" MgAl_2O_4 verdanken. Ihren Kristallgittern liegt eine kubisch-flächenzentrierte Oxidionen-Packung zu Grunde.

In dieser Packung gibt es unterschiedlich große Hohlräume, Tetraederlücken und Oktaederlücken. Die Position einer Tetraederlücke ist in der Abbildung des Kristallgitters auf der nächsten Seite skizziert.

Kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung
mit einer eingezeichneten Tetraederlücke



Bei den Spinellen besetzen die M^{2+} -Ionen Tetraeder-, die M'^{3+} -Ionen Oktaederlücken.

- a) Zeichnen Sie analog der oben gegebenen Darstellung in einen solchen Würfel eine Oktaederlücke ein und geben Sie die Mittelpunkte aller weiteren Oktaederlücken an.

Aufgaben 2.Runde

- b) *Bestimmen Sie, wie viel Prozent der Tetraeder- und wie viel Prozent der Oktaederlücken bei dem Spinell CoAl_2O_4 besetzt sind.*

Die Elementarzelle eines Spinellgitters besteht aus acht solchen Würfeln. Bei einer Temperatur T weist diese Elementarzelle der Verbindung CoAl_2O_4 die Kantenlänge 912 pm auf. Die direkt benachbarten kugelförmigen Oxidionen berühren sich dabei.

- c) *Berechnen Sie die Dichte dieser Verbindung bei der Temperatur T .*
d) *Bestimmen Sie, wie groß kugelförmige M^{2+} -Ionen und wie groß kugelförmige M'^{3+} -Ionen höchstens sein dürften, damit sie in die entsprechenden Lücken der beschriebenen Elementarzelle passen.*

Ob eine Verbindung zu den Spinellen gerechnet wird, hängt neben der kubisch-flächenzentrierten Oxid-Ionen-Packung vom Kationen-Anionen-Verhältnis ab. Dieses muss 3:4 betragen. Unter dieser Voraussetzung werden auch Verbindungen mit Metallionen, deren Oxidationszahlen von +II und +III abweichen, zu den Spinellen gezählt.

- e) *Welche Oxidationszahlen können die Metall-Atome im Spinell SnCo_2O_4 besitzen?*

Durch Messung des Paramagnetismus von SnCo_2O_4 kann man bestimmen, welche Oxidationszahlen tatsächlich vorliegen.

- f) *Geben Sie an und begründen Sie, wie viele ungepaarte Elektronen pro Formeleinheit SnCo_2O_4 Sie für die von Ihnen in e) genannten Möglichkeiten erwarten. Betrachten Sie dabei auch den Fall, dass sich nicht Sn^{n+} - sondern Co^{m+} -Ionen in den Tetraederlücken befinden.*

Ein Spinell X weist eine Zusammensetzung von 43,9% O, 18,5% Al sowie 37,6% weiterer Metall-Ionen auf (jeweils Massenprozente).

- g) *Geben Sie an, welche weiteren Metallionen im Spinell X vorliegen.*

In einer Klausur soll durch eine Redoxtitration der Gehalt von M in MAl_2O_4 experimentell festgestellt werden. Die Schüler finden die Aufzeichnungen des vorbereitenden Experiments.

mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10,5	11	11,5	12
E	0,60	0,71	0,73	0,75	0,76	0,77	0,77	0,78	0,79	0,81	0,83	0,85	1,20	1,47	1,51

Aufgaben 2.Runde

Da sie aus dem Unterricht wissen, dass nur die Ionen von Sn, Fe, Co, Ti, Mn und Cu in Frage kommen, können Sie aus den Daten die zu titrierende Ionensorte herausfinden. (Auf dem gefundenen Zettel steht nicht, was mit ‚mL‘ und ‚E‘ gemeint sein soll, den Schülern ist aber aus dem Unterricht klar, dass damit das Volumen des zugegebenen Reduktions-bzw. Oxidationsmittels gemeint ist und E das Potential der Lösung darstellt.)

- h) Bestimmen Sie, um welche zu titrierende Ionensorte es sich handeln könnte. Geben Sie zudem an, wie Sie aus den gegebenen Daten berechnen können, wieviel Elektronen pro Ion abgegeben werden.*

Aufgabe 2-3 Physikalische Chemie

In einem Gefäß ($V = 15 \text{ L}$) befinden sich $64,4 \text{ g}$ eines Gemisches aus NO_2 und N_2O_4 . Die Temperatur des Gefäßes wird konstant bei 300 K gehalten.

- a) Berechnen Sie den Druck im Gefäß, wenn sich das Gleichgewicht $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ eingestellt hat.*

In einem anderen Gasbehälter befand sich anfangs ein im Gleichgewicht stehendes Gemisch aus NO_2 und N_2O_4 bei einer konstanten Temperatur von 350 K und einem Druck von $3,00 \text{ bar}$.

Eine Dichtung des Gasbehälters ist defekt. Die dadurch bedingte Abnahme des Druckes ist proportional zum Druck im Behälter und beträgt $0,1 \% \text{ s}^{-1}$.

- b) Bestimmen Sie den NO_2 -Partialdruck als Funktion der Zeit und zeichnen Sie diese Funktion für die Zeit $t=0 \text{ h}$ bis $t=1 \text{ h}$.*
c) Bestimmen Sie den Molenbruch von NO_2 im Gefäß als Funktion der Zeit und zeichnen Sie auch diese Funktion für denselben Zeitbereich wie in b).
d) Erklären Sie den gegenläufigen Trend der beiden Graphen.

Die Daten für ΔH_f^0 und S_f^0 gelten für Standardbedingungen ($p = 1,0000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T = 298 \text{ K}$)

	ΔH_f^0 in kJ	S_f^0 in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	C_p in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
NO_2	33,20	240,1	37,2
N_2O_4	9,16	304,3	77,8

Hinweise:

NO_2 und N_2O_4 sollen als ideale Gase angesehen werden.

Bei a) sollen für ΔH_f^0 und S_f^0 bei $T = 300 \text{ K}$ die Werte von 298 K verwendet werden.

Bei b) und c) soll die Temperaturabhängigkeit von ΔH_f^0 und S_f^0 berücksichtigt werden.

Bei b) soll zur Vereinfachung angenommen werden, dass das Gas ins Vakuum entweicht.

Aufgabe 2-4: Struktur und Reaktion einer organischen Verbindung

Verbindung **D** kommt in der Natur in Form von vielfältigen Derivaten vor, von denen einige in ätherischen Ölen (z.B. Kamillenöl) enthalten sind und für ihre entzündungshemmende Wirkung geschätzt werden. Viele von ihnen besitzen eine äußerst interessante und vielfältige Chemie.

D ist ein blauer, reiner Kohlenwasserstoff und in Wasser unlöslich, sehr wohl aber in starken Mineralsäuren. Das Dipolmoment von **D** beträgt für einen Kohlenwasserstoff unerwartet hohe 1,08 Debye. Eine Elementaranalyse ergab bei der Verbrennung Wasser und Kohlenstoffdioxid im Massenverhältnis 1 : 6,11.

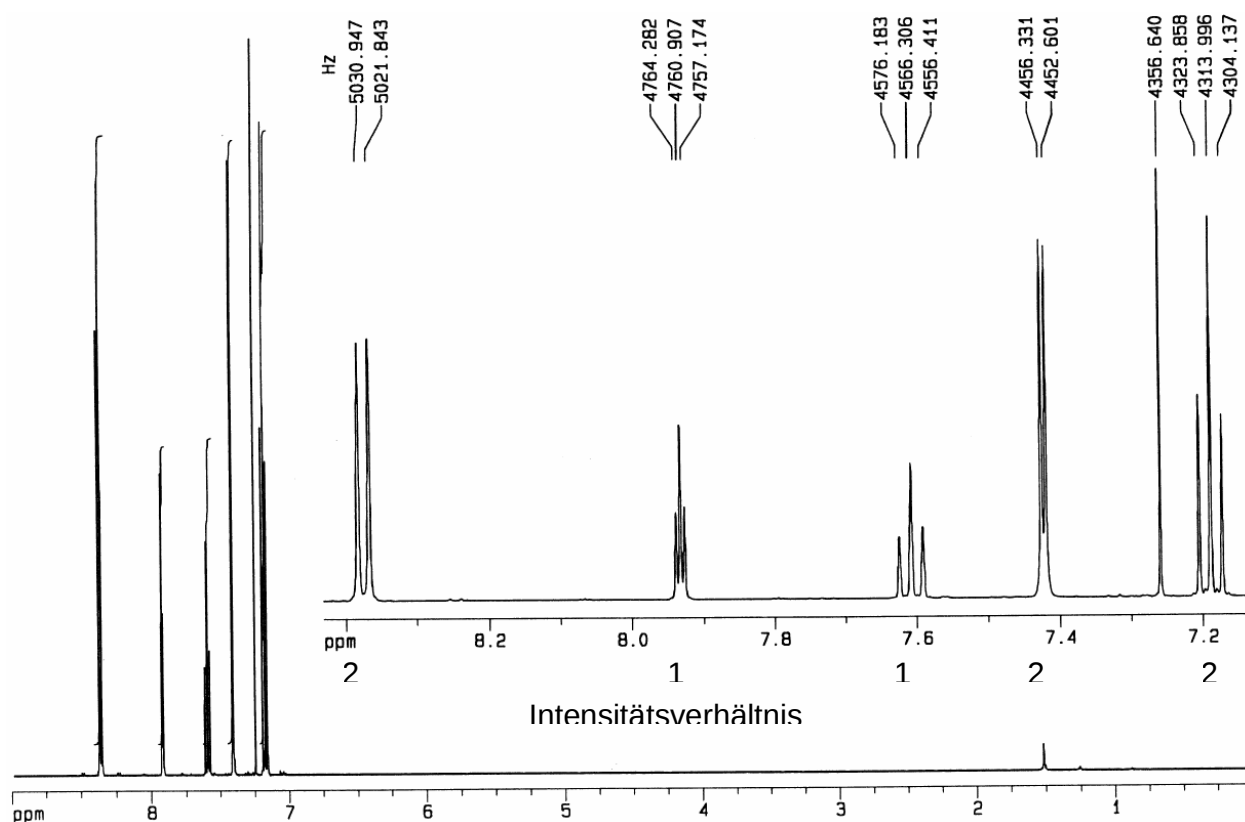
Unten ist das ^1H -NMR - Spektrum der Verbindung **D** abgebildet:

(der Peak bei 7,26 ppm stammt vom CHCl_3 = Verunreinigung im Lösemittel CDCl_3)

Anhand des Spektrums kann man bereits auf eine Struktureigenschaft von **D** schließen, ohne die genaue Struktur zu kennen. Geben Sie diese Struktureigenschaft an.

Weiter kann das Verhältnis $n(\text{C}):n(\text{H})$ bestimmt werden.

a) Bestimmen Sie die Verhältnis-formel von **D**.



Aufgaben 2.Runde

Die genaue Struktur von Verbindung **D** sollen Sie nun anhand einer klassischen Synthese ermitteln.

Sie geht von 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pyridin aus. Diese beiden Stoffe reagieren zunächst miteinander in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zu einer Verbindung **A**. **A** enthält kein Cl-Atom mehr.

A reagiert unter Zugabe von 2 Äquivalenten Dimethylamin unter Abspaltung von 2,4-Dinitroanilin zu einer offenkettigen Verbindung **B**.

Anschließend wird **B** mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriummethanolat umgesetzt. Hierbei findet unter den basischen Bedingungen zuerst eine Addition und anschließend eine Eliminierung von Dimethylamin zu einer bereits intensiv gefärbten Verbindung **C** ($C_{12}H_{15}N$) statt.

Danach wandelt sich **C** schließlich beim Erhitzen auf 200°C im Vakuum unter Abspaltung von Dimethylamin in die gesuchte Verbindung **D** um.

- b) *Geben Sie die Strukturen der Verbindungen **A** bis **D** an.*
- c) *Formulieren Sie einen plausiblen Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von **B** mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriummethanolat zu **C**.*

Im 1H -NMR- Spektrum erkennen Sie verschiedene Signale in Form eines Dubletts bzw. eines Triplets.

- d) *Geben Sie an, wodurch in Verbindung **D** eine Dublett bzw. ein Triplet erzeugt wird. Kennzeichnen Sie in der Struktur von **D** die C-Atome, an die die Wasserstoffatome gebunden sind, deren Signal ein Triplet ist.*

Nachdem die Struktur der Verbindung **D** gesichert wurde, können Sie auch die eingangs erwähnten ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von **D** verstehen.

- e) *Geben Sie Begründungen oder Modelle (z.B. Grenzstrukturen) an, die die folgenden Eigenschaften erklären: Dipolmoment, Wasserunlöslichkeit, Löslichkeit in Mineralsäuren sowie die blaue Farbe.*

Verbindung **D** ist relativ reaktiv und zeigt eine äußerst vielseitige Chemie. Einige Beispiele sind nachfolgend aufgeführt:

- **D** reagiert mit tert-Butanol säurekatalysiert in einer Substitutionsreaktion zu **F**.
- Mit Alkaliorganylen oder auch Grignard-Reagenzien geht **D** zunächst eine Additionsreaktion zu einem Salz ein, das nach wässriger Aufarbeitung und Oxidation mit Tetrachlor-para-benzochinon ein entsprechend alkylsubstituiertes Derivat der Verbindung **D** ergibt.

Aufgaben 2.Runde

Bei dieser Reaktion sind zwei verschiedene Produkte denkbar. Das eine (**G**) entsteht z.B. bei Verwendung von Methyllithium, wohingegen das andere (**H**) der beiden denkbaren Isomere bei Verwendung von Triphenylmethyllithium gebildet wird.

- f) *Zeichnen Sie die Strukturformeln von **F**, **G** und **H**. Warum entsteht in Abhängigkeit von der Art der Alkyl-Lithium-Verbindung einmal **G** und einmal **H**?*

Auch Übergangsmetallverbindungen von **D** sind zugänglich. Lässt man **D** mit Lithium-aluminiumhydrid reagieren und setzt anschließend Eisen(II)chlorid zu, erhält man eine rote Verbindung **I**, die in Form eines Gemisches mehrerer Stereoisomere entsteht.

Durch vorsichtige Hydrierung dieses Isomerengemisches erhält man eine einzige orange Verbindung **J** mit der Summenformel $C_{20}H_{26}Fe$.

- g) *Zeichnen Sie alle Isomere von **I** und die Struktur von **J**.*



Auswahlverfahren 3. Runde

Klausur 1 Berlin und Köln 29. März 2006: Aufgaben 3-01 bis 3-10

Klausur 2 Berlin und Köln 31. März 2006: 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 Formelsamm- lung,
Ergebnisse	nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbö- gen, nichts anderes wird korrigiert,
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort ge- schriebene wird allerdings nicht bewertet,
Aufgabenheft	Sie können es behalten.

Viel Erfolg

FORMELN und DATEN

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F \quad \Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_{th}$$

$$S^0(T) = S^0(298) + C_p \cdot \ln(T/298)$$

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

$$K_{th} = K_p \cdot p_0^{-\Delta n}; \quad K_{th} = K_c (\text{mol/l})^{-\Delta n} \quad \ln (K_{p1}/K_{p2}) = -\Delta H/R \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{für ideale Gase und osmotischen Druck}$$

$$\text{Nernstsche Gleichung: } E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}})$$

Sonderformen

für Metalle

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

für Nichtmetalle

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

Geschwindigkeitsgesetze

0.Ordnung

$$c = c_0 - k \cdot t$$

1.Ordnung

$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

2.Ordnung

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

Arrhenius Gleichung:

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

mit

A Stoßfaktor

E_a Aktivierungsenergie

Braggsche Gleichung:

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

Lambert-Beersches Gesetz: $A = \varepsilon \cdot c \cdot d$

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

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

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

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

$$p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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

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

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung

Aufgabe 3-1

a) Katalysatoren sind Stoffe, die

- A) die Reaktionsgeschwindigkeit verändern.
- B) eine Reaktion zu einer spontanen Reaktion machen.
- C) das Gleichgewicht einer Reaktion zu den Produkten hin verlagern.
- D) die Aktivierungsenergie einer Reaktion ändern.

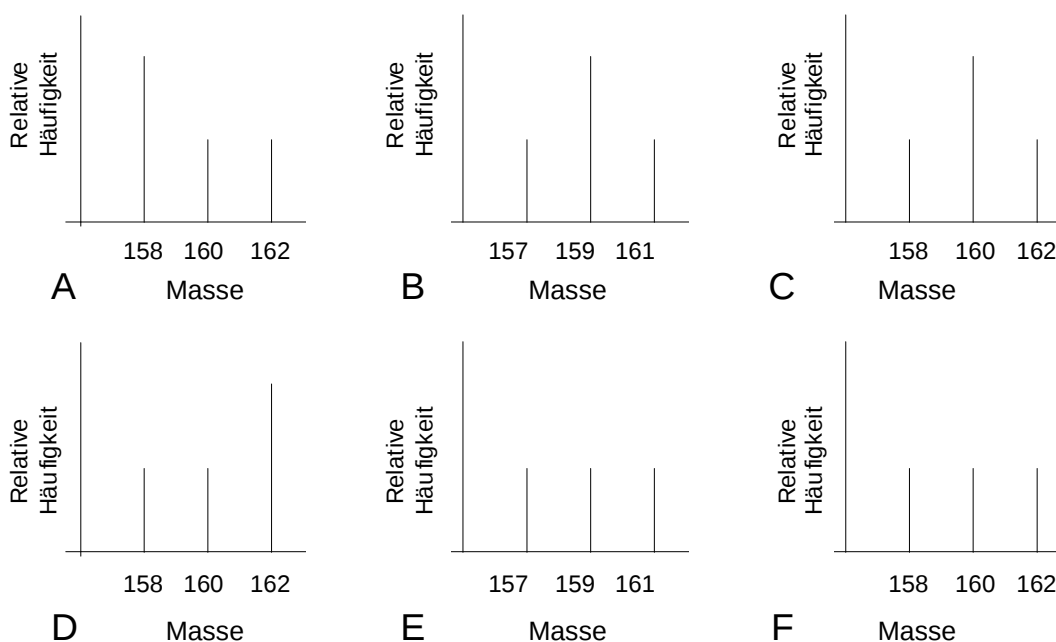
b) A, B und C sind Gase, die nach $A + B \rightleftharpoons 2 C$ mit $K_p = 3,6$ reagieren.

In einem System wird $p_A = 2,3$ bar, $p_B = 4,0$ bar und $p_C = 3,6$ bar beobachtet.

Welche der folgenden Aussagen ist richtig?

- A) Das System befindet sich im Gleichgewicht.
- B) Das System befindet sich nicht im Gleichgewicht, A und B reagieren zu C.
- C) Das System befindet sich nicht im Gleichgewicht, C reagiert zu A und B.
- D) Das System befindet sich im Gleichgewicht, dennoch reagieren etwas A und B zu C.
- E) das System befindet sich im Gleichgewicht, dennoch reagiert etwas C zu A und B.

c) Natürlich vorkommendes Brom enthält die Isotope ^{79}Br und ^{81}Br nahezu im molaren Verhältnis 1:1. Geben Sie an, welches Massenspektrum von Br_2^+ Sie erwarten.



d) Die folgenden Ionen sind isoelektronisch. In welcher der Sequenzen sind sie der Größe nach angeordnet?

A) $\text{I}^- < \text{Te}^{2-} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+$	B) $\text{Ba}^{2+} < \text{Te}^{2-} < \text{Cs}^+ < \text{I}^-$	C) $\text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Te}^{2-} < \text{I}^-$
D) $\text{Te}^{2-} < \text{I}^- < \text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+}$	E) $\text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{I}^- < \text{Te}^{2-}$	

e) Wie viele Isomere könnte die Verbindung mit der Formel C_4H_8 maximal haben?

A) 2	B) 3	C) 4	D) 5	E) 6
------	------	------	------	------

Aufgabe 3-2: Metalle

Es werden die folgenden Metalle betrachtet:

Aluminium, Zink, Silber, Calcium, Kalium, Kupfer und Eisen.

- a) Welche dieser Metalle „lösen“ sich in Wasser?
- b) Welche der übrigen „lösen“ sich in Salzsäure?
- c) Welche der nach a) übrigen entwickeln mit einer NaOH-Lösung Wasserstoff?
- d) Wie kann man die Metalle auflösen, die bisher noch nicht reagiert haben?

Geben Sie als Antwort Reaktionsgleichungen an.

Aus einem unbekannten Metall Me, das in wässrigen Lösungen Me^{2+} -Ionen bildet, wurden zwei gleichgroße und gleichschwere Platten der Masse m hergestellt. Eine davon wird vollständig in eine Blei(II)-salzlösung getaucht, die andere in eine Kupfer(II)-salzlösung. Die Konzentrationen dieser beiden Lösungen sind gleich groß.

An den Platten findet eine Blei- bzw. Kupferabscheidung statt. Die Platten werden später gleichzeitig aus den Lösungen genommen, getrocknet und gewogen. Dabei bleiben die abgeschiedenen Metallportionen an den Platten vollständig haften.

Die Platte, die in die Blei(II)-salzlösung tauchte, zeigte eine Massenzunahme von 19%, die andere eine Abnahme von 9,8%, jeweils bezogen auf die Ausgangsmasse der Platte.

Nehmen Sie an, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Metallabscheidungen gleich groß waren.

- e) Bestimmen Sie, um welches Metall Me es sich handelt.

Aufgabe 3-3 Verunreinigungen

Bei der Zollkontrolle wurde eine Portion Heroin ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$) gefunden, das allerdings mit Lactose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) vermischt war.

1 g dieser Probe wurde in Wasser gelöst, die Lösung auf 100 mL aufgefüllt. Diese Lösung hat bei 25°C einen osmotischen Druck von 718 hPa.

- a) Welche Zusammensetzung (Massenprozent) hatte die Probe?

Wasserfreies Calciumchlorid wurde in einem nicht richtig verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Dadurch wurde es teilweise wieder hydratisiert. 150 g aus dem Gefäß wurden vollständig in 80 g heißem Wasser gelöst, die Lösung dann auf 20°C abgekühlt. Dabei kristallisierten 74,9 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus.

Die Löslichkeit von Calciumchlorid bei 20°C beträgt 74,5 g CaCl_2 /100 g Wasser.

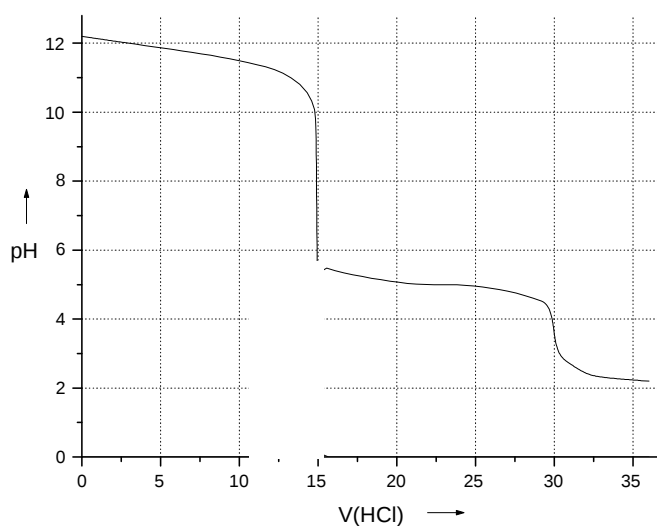
- b) Bestimmen Sie den Wassergehalt von Calciumchlorid in der teilhydratisierten Probe (mol H_2O pro 1 mol CaCl_2).

Aufgabe 3-4 Säuren

In einer wässrigen Lösung von Essigsäure ist die Essigsäure zu 10% protolysiert.

- a) Bestimmen Sie die Konzentration der Essigsäure ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$), berechnen Sie den pH-Wert. Wieviel g Essigsäure werden beim Ansetzen von 1 L dieser Lösung benötigt?

Eine Portion Natriumpropionat wurde in Natronlauge gelöst und auf 250 mL aufgefüllt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von 12,18 ein. 20 mL dieser Lösung wurden mit Salzsäure unbekannter Konzentration titriert. Der Verlauf der Titration ist unten graphisch dargestellt.

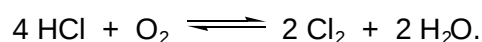


- b) Berechnen Sie, wieviel g Natriumpropionat in der Natronlauge gelöst wurden.

Aufgabe 3-5 Gleichgewichte

Bei $T = 1000 \text{ K}$ und $p = 1,000 \text{ bar}$ (= Standarddruck) beträgt der Dissoziationsgrad (homolytische Dissoziation in die Elemente) von Wasserdampf und Chlorwasserstoff $2,48 \cdot 10^{-7}$ bzw. $1,10 \cdot 10^{-5}$.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Bedingungen und die Änderung der Gibbsenergie für die Reaktion



Aufgabe 3-6 Strukturmodell

Das Valenzelektronenpaar-Abstoßungsmodell von Gillespie (VSEPR-Modell) ist zur stereochemischen Beschreibung von Molekülverbindungen gut geeignet.

- a) *Geben Sie vier grundlegende Prinzipien dieses Modells an. (Eine davon sagt etwa aus über die Größe eines bindenden Elektronenpaares in Abhängigkeit von der Elektronegativität des Zentralions bzw. des Liganden.)*
- b) *Geben Sie die danach möglichen räumlichen Strukturen (Zeichnung) von CCl_4 , TeCl_4 und XeF_4 an. Sollten für ein Molekül mehrere Möglichkeiten existieren, geben Sie die wahrscheinlichere an und begründen Sie Ihre Entscheidung.*
- c) *Beantworten Sie die in b) gestellten Fragen für die Moleküle BeCl_2 , SnCl_2 , H_2S und XeF_2 . (Denken Sie auch hier an verschiedene Möglichkeiten!) Geben Sie zusätzlich die ungefähren Bindungswinkel an*
- d) *Phosphor bildet Trihalogenide PX_3 mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Welche maximale Größe hat der Winkel XPX nach dem VSEPR-Modell? Tatsächlich ist dieser Winkel aber bei allen Halogeniden kleiner. Geben Sie den Grund dafür an. Es gibt bei den Winkelgrößen eine Tendenz von I nach F. Geben Sie diese Tendenz an und begründen Sie sie.*

- e) *Erklären Sie mit Hilfe des VSEPR-Modells die Veränderungen bei den folgenden Bindungswinkeln:*

NH_3	107°	$\longrightarrow$	PH_3	$93,6^\circ$
sowie				
PH_3	$93,6^\circ$	$\longrightarrow$	PF_3	$96,3^\circ$

Aufgabe 3-7 Keramische Beschichtung

Borophosphid ist eine geschätzte abriebbeständige Beschichtung. Es wird durch Reaktion von Bortribromid mit Phosphortribromid in einer Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen

3. Runde, Klausur 1

raturen ($>750^{\circ}\text{C}$) hergestellt. Dieses keramische Material wird als Schutzfilm auf Metalloberflächen benutzt.

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Borphosphid an.
- Zeichnen Sie räumliche Formeln von Bortribromid und von Phosphortribromid und geben Sie die Geometrie an.

Borphosphid kristallisiert in der Zinkblendestruktur, welche sich von einer kubisch dichtesten Struktur der Boratome ableitet, bei der die Phosphoratome in Tetraederlücken sitzen.

- Zeichnen Sie eine Elementarzelle der Borphosphidstruktur.
- Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt $4,78 \text{ \AA}$. Berechnen Sie die Dichte in kg/m^3 .
- * Berechnen Sie die Entfernung zwischen einem Bor- und einem Phosphorteilchen.

Die Born-Landé-Formel kann benutzt werden, um die Gitterenergie zu berechnen:

$$U_{\text{Gitter}} = -f \cdot \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot M \cdot e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (U \text{ in kJ/mol})$$

wobei der Faktor $f \cdot e^2$ den Wert 1390 annimmt, falls r_+ und r_- in $\text{\AA}$ eingesetzt werden. Die Madelungkonstante M ist 1,638, der Bornexponent $n = 7$. Die Ladungszahlen der Ionen Z^+ und Z^- sind als Beträge, also als positive ganze (natürliche) Zahlen einzusetzen.

- Berechnen Sie die Gitterenergie von Borphosphid.

Die Bildungsgeschwindigkeit r von Borphosphid hängt von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe, wie in der folgenden Tabelle angegeben, ab:

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	$c(\text{BBr}_3)$ in molL^{-1}	$c(\text{PBr}_3)$ in molL^{-1}	$c(\text{H}_2)$ in molL^{-1}	r in $\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$4,60 \cdot 10^{-8}$
800	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$9,20 \cdot 10^{-8}$
800	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$18,4 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,070	$1,15 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,070	$2,30 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,035	$4,60 \cdot 10^{-8}$
880	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$19,6 \cdot 10^{-8}$

- Geben Sie die Geschwindigkeitsgleichung und die Ordnung der Reaktion an.
Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten bei 800°C und bei 880°C .
- Berechnen Sie die Aktivierungsenergie für die Bildung von Borphosphid.

* Auszug aus einer math. Formelsammlung für ein Tetraeder mit der Kantenlänge a :

$$V = a^3 \cdot \sqrt{2} / 12 \quad O = a^2 \cdot \sqrt{3} / 4 \quad h = a \cdot \sqrt{6} / 3 \quad r_{\text{Umkreis}} = a \cdot \sqrt{6} / 4 \quad r_{\text{Inkreis}} = a \cdot \sqrt{6} / 12$$

Aufgabe 3-8 Strukturbestimmung

Eine organische Verbindung X, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, enthält 65,2% (m/m) Kohlenstoff und 8,75% (m/m) Wasserstoff.

43,7 mg der Verbindung X in wässriger Lösung wurden mit Natronlauge ($c = 0,0100 \text{ mol/L}$) titriert: Verbrauch $V = 23,7 \text{ mL}$.

Weiter wurde festgestellt, dass die molare Masse M kleiner als 200 g/mol ist. Die Verbindung enthält keine Ringe.

- a) *Bestimmen Sie die Summenformel der Verbindung X. Welche funktionelle(n) Gruppe(n) sind für die sauren Eigenschaften der Verbindung verantwortlich? Wie viele Doppelbindungen enthält die Verbindung? Geben Sie die Zahl aller Doppelbindungen an.*

Hinweis: Für $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ erhält man die Zahl der Doppelbindungsäquivalente nach:

$$DB\ddot{A} = \frac{2a + 2 - b}{2}.$$

Mit der Verbindung X wurden verschiedene Reaktionen durchgeführt:

- Verbindung X reagiert mit Wasserstoff in Anwesenheit von fein verteiltem Platin zu einer neuen Verbindung A.
- Weitere Reduktion von A mit Natriumborhydrid in Ethanol ergibt Verbindung B.
- Verbindung B gibt unter Wasserabspaltung mit Schwefelsäure die Verbindung C. Verbindung C enthält eine C-C-Doppelbindung.
- ^{13}C -NMR von C zeigt unter anderem an, dass sich eine Methylgruppe neben der Doppelbindung befindet.

- b) *Auf welche funktionellen Gruppen schließen Sie auf Grund der Reaktionen für die Verbindungen A und B?*

Im weiteren Vorgehen wird die Verbindung C einer Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung unterworfen. Es entstehen zwei Verbindungen:

Essigsäure und die Dicarbonsäure: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$.

Auch die Verbindung X selbst führt nach der Ozonolyse und einer oxidativen Aufarbeitung zu zwei Verbindungen, Oxalsäure ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) und der Verbindung E, die einen Säurerest enthält.

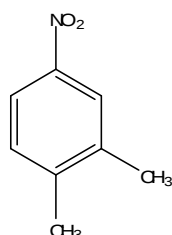
- c) *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A, B, C und der Verbindung X wieder. Verbindung X kommt in zwei isomeren Formen vor.*
- d) *Zeichnen Sie jeweils die beiden Isomere. Um welche Art der Isomerie handelt es sich?*

Aufgabe 3-9 Synthese einer Säure

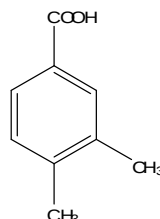
Ausgehend von Verbindung X erhält man in mehreren Syntheseschritten in hoher Ausbeute die Verbindung Y (siehe folgende Seite).

Schlagen Sie einen Syntheseweg vor.

Geben Sie die jeweiligen Strukturformeln und Reaktionsschritte an.



Verbindung X



Verbindung Y

Aufgabe 3-10 Chiralität einer Verbindung

Die Verbindung 1-Brom-3,4-dichlorcyclopentan soll auf ihre Chiralität untersucht werden.

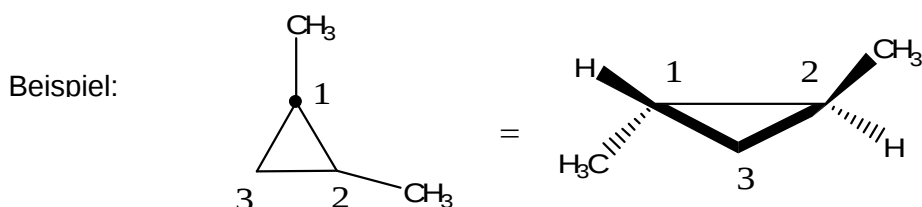
- a) *Geben Sie an, wie viele stereogene Zentren die Verbindung 1-Brom-3,4-dichlorcyclopentan enthält und wie viele Stereoisomere Sie maximal erwarten könnten.*

Tatsächlich sind es weniger als diese Maximalzahl.

- b) *Zeichnen Sie die Strukturformeln der tatsächlich unterscheidbaren Stereoisomeren von 1-Brom-3,4-dichlorcyclopentan und begründen Sie, warum es weniger als die Maximalzahl sind. Welche der Stereoisomeren sind optisch aktiv bzw. inaktiv?*

Hinweis zu den Zeichnungen: In der Zeichnung eines Dreirings zeigt der dicke Punkt an, dass das H-Atom oberhalb der Ringebene liegt.

Fehlt der dicke Punkt, liegt das H-Atom unterhalb der Ringebene und damit der Substituent oberhalb der Ebene.



Sie können zur Darstellung der Strukturformeln in b) entweder diese „Punkt-Darstellung“ oder die von der IUPAC empfohlene „Keil-Darstellung“ (s. Beispiel) benutzen.

Aufgabe 3-11

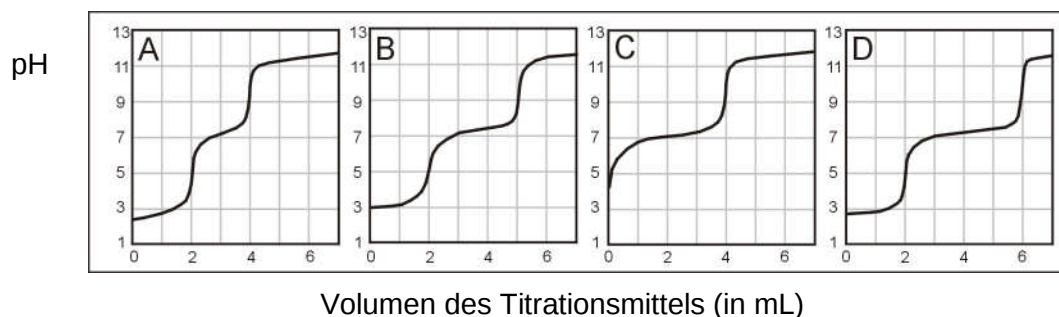
- a) Die chemischen Bindungen einiger Spezies können nicht mit dem Lewismodell (als Lewisformel) beschrieben werden. Welches der folgenden Spezies ist Beispiel dafür?

A) NH_4^+	B) BF_4^-	C) HF_2^-	D) SO_4^{2-}	E) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
--------------------	--------------------	--------------------	-----------------------	--------------------------------

- b) Welche der folgenden Spezies hat den kleinsten Winkel F-X-F ?

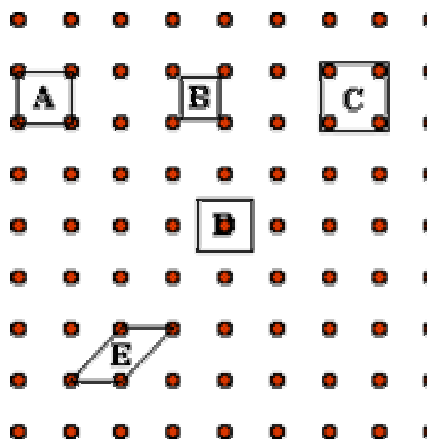
A) BF_4^-	B) BF_3	C) CF_2Cl_2	D) BeF_2
--------------------	------------------	-----------------------------	-------------------

- c) Lösungen, die H_3PO_4 und/oder NaH_2PO_4 enthalten, werden mit einer starken Base titriert. Ordnen Sie den unten beschriebenen Fällen die entsprechende Titrationskurve (pH gegen Titrantvolumen) zu. (Für H_3PO_4 : $\text{p}K_1 = 2,1$, $\text{p}K_2 = 7,2$, $\text{p}K_3 = 12,0$)



- (i) Die Probe enthält nur H_3PO_4 .
(ii) Die Probe enthält H_3PO_4 und NaH_2PO_4 im Molverhältnis 2:1.
(iii) Die Probe enthält H_3PO_4 und NaH_2PO_4 im Molverhältnis 1:1.

- d) Welches der nebenstehenden Parallelelogramme stellt eine (zweidimensionale) Einheitszelle dar?



- e) 30 mL einer $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,10 mol/L) werden zu 30 mL H_2SO_4 -Lösung (0,10 mol/L) gegeben. Die Temperatur steigt um ΔT_1 . Das Experiment wird mit je 90 mL der gleichen Lösungen wiederholt und ΔT_2 gemessen. Welche Beziehung gilt?

A) $\Delta T_2 = \Delta T_1$	B) $\Delta T_2 = 3 \cdot \Delta T_1$	C) $\Delta T_2 = 6 \cdot \Delta T_1$	D) $\Delta T_2 = \frac{1}{3} \cdot \Delta T_1$
------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--

Aufgabe 3-12 Säuren

Tabletten, die Tee einen sauren Geschmack verleihen, werden in Päckchen verkauft, die 200 Tabletten enthalten. Ein Paket enthält 25 g der Tabletten. In den Tabletten befinden sich Citronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure) und andere Additive.

Für sauer schmeckenden Tee werden 6 Tabletten in einem Liter Tee gelöst. Der pH-Wert der Lösung beträgt 4,2 und wird nur durch die Citronensäure verursacht.

($K_{a1, \text{Citronensäure}} = 7,1 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2, \text{Citronensäure}} = 1,68 \cdot 10^{-5}$, $K_{a3, \text{Citronensäure}} = 8,4 \cdot 10^{-6}$)

a) *Welche Masse Citronensäure befindet sich in einer Tablette?*

(Berücksichtigen Sie hier nur die 1. Protolysestufe)

Tatsächlich spielt die 2. Protolysestufe doch eine Rolle und führt zu einer Abweichung von ungefähr 16% im Verhältnis zum Ergebnis von a).

b) *Stellen Sie die Gleichungen auf, die unter Einbeziehung der 2. Protolysestufe zur Berechnung der Masse an Citronensäure in einer Tablette nötig sind.*

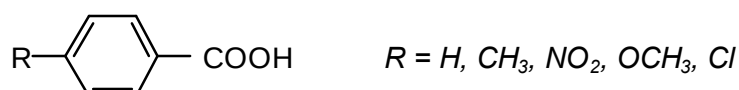
Sie sollen diese Berechnung aber nicht ausführen, das Gleichungssystem nicht lösen!

Eine Person mit dem Mageninhalt 2,30 L trinkt zwei Tassen des gesäuerten Tees (insgesamt 320 mL). Der pH-Wert des Magensafts betrug ursprünglich 2,1, hervorgerufen durch die abgesonderte Salzsäure.

c) *Bestimmen Sie das Verhältnis der Protolysegrade von Citronensäure im Tee und im Magen.*

- (Annahmen:
- Die 2 Tassen Tee erhöhen zwar der Mageninhalt, die Stoffmenge der H_3O^+ -Ionen bleibt aber praktisch konstant.
 - Wie in a) ist wieder nur die 1. Protolysestufe wirksam.
 - Abweichend von a) enthält eine Tablette $3 \cdot 10^{-3}$ g Citronensäure und der Tee hat einen pH-Wert von 4,1.)

d) Ordnen Sie die pK_a -Werte 3,41; 4,01; 4,21; 4,35; 4,46 den folgenden Benzoesäuren zu.



Erklären Sie Ihre Entscheidungen.

Aufgabe 3-13

Verdünnte Schwefelsäure tropfte auf 1 g einer Verbindung A, bis keine Reaktion mehr sichtbar ist. Die Produkte der Reaktion waren ein farbloses Gas B und eine fast farblose Lösung einer Verbindung C.

Nach dem Trocknen des Gases ergab sich bei 25°C und 1013 hPa eine Portion von 0,211 L B, die 0,38 g wog.

Die C enthaltende Lösung wurde auf 100 mL verdünnt. Mit ihr wurden die folgenden Versuche durchgeführt:

- I 50 mL dieser Lösung wurden mit Kaliumpermanganatlösung ($c = 0,0200 \text{ mol/L}$) im Sauren titriert; Verbrauch 43,15 mL.
- II Die Lösung wurde mit H_2O_2 versetzt: Farbänderung nach gelb. Danach wurde zu dieser Lösung Ammoniaklösung gegeben. Es bildet sich ein brauner Niederschlag D. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und in verdünnter Salzsäure gelöst, es entstand eine gelbe Lösung von E. Versetzte man diese Lösung mit Kaliumthiocyanat, wurde sie tiefrot.

a) Identifizieren Sie A bis E.

Geben Sie Ihre Berechnungen und für alle Reaktionen abgestimmte Gleichungen an.

b) Überprüfen Sie, ob wirklich 1 g A zu Beginn reagiert haben. Wenn nicht, geben Sie mögliche Gründe an.

Aufgabe 3-14 Eine Redoxreaktion

Eine Sn^{2+} -haltige Lösung wird potentiometrisch mit Fe^{3+} -Lösung bei 25°C titriert.

Die entsprechenden Standardpotentiale lauten



a) Geben Sie die Gleichung für die Redoxreaktion an. Bestimmen Sie die Änderung der freien Reaktionsenthalpie im Standardzustand (ΔG°).

b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

20 mL der Sn^{2+} -Lösung ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) werden mit Fe^{3+} -Lösung ($c = 0,20 \text{ mol/L}$) titriert.

Referenzelektrode ist eine Kalomelektrode ($E_{\text{Kalomel}} = 0,242 \text{ V}$).

Berechnen Sie die Spannung der Zelle,

c) wenn 5 mL der Fe^{3+} -Lösung zugegeben werden,

d) am Äquivalenzpunkt,

e) wenn 30 mL der Fe^{3+} -Lösung zugegeben werden.

Aufgabe 3-15 Kinetik

1,00 g einer stechend riechenden organischen Flüssigkeit X wurden in Wasser gelöst und auf 100,0 mL aufgefüllt. 10,0 mL dieser Lösung wurden mit Kalilauge ($c = 0,0500 \text{ mol/L}$) titriert. Nach der Zugabe von 43,5 mL Kalilauge änderte sich die Farbe der Lösung, die Phenolphthalein enthielt, von farblos in rosa.

a) *Bestimmen Sie X.*

Eine Portion dieser Substanz X zersetzt sich unter Einwirkung einer konzentrierten Säure S und bildet dabei Wasser und ein Gas.

b) *Geben Sie die Reaktionsgleichung an. Um welche Säure S handelt es sich vermutlich?*

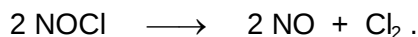
Bei 25°C und normalem Luftdruck ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) wurden die folgenden kinetischen Daten der Zersetzung gefunden:

t in s	0	50	100	150	200	∞
V(Gas) in mL	0	11,6	20,2	26,1	30,4	41,5

c) *Berechnen Sie die Anfangsmenge von X. Welche Reaktionsordnung vermuten Sie? Begründen Sie Ihre Vermutung.*

d) *Beweisen Sie Ihre Vermutung anhand der gegebenen Daten. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.*

Der Zerfall von Nitrosylchlorid verläuft zwischen 150°C und 250°C homogen und nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:



Es wurden dabei die folgenden Reaktionskonstanten bestimmt:

Temperatur in $^\circ\text{C}$	150	170	190	210	230
k (in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) / 10^3	3,65	12,9	43,0	123	370

e) *Ermitteln Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion (möglichst graphisch).*

Aufgabe 3-16 UV/VIS - Spektroskopie

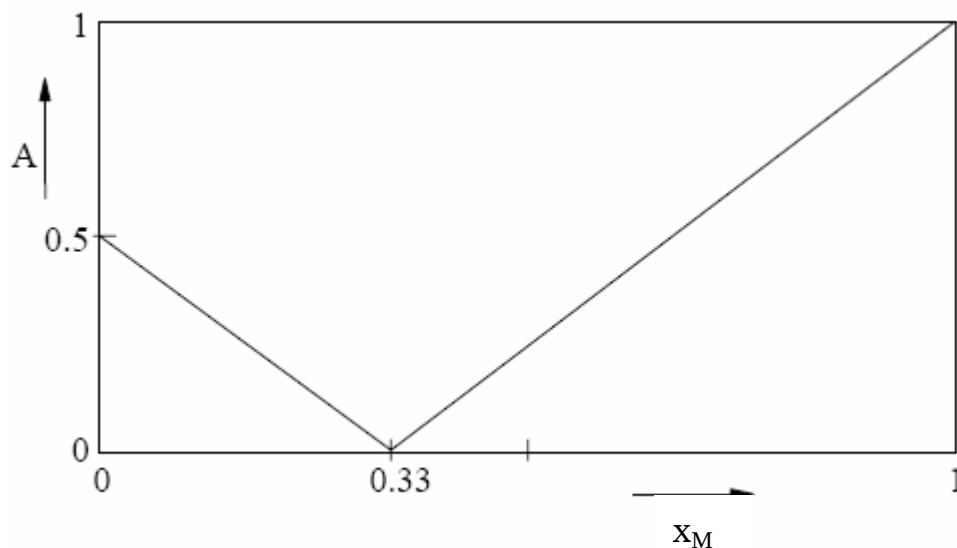
Unter Anwendung des Gesetzes von Lambert-Beer kann die UV-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung in Lösungen benutzt werden. Dazu wird die Absorption A ($A = {}^{10}\log(I_0/I)$) gemessen.

3. Runde, Klausur 2

Die Konzentration von Ferroin in einer Lösung soll in einem Spektrometer bei $\lambda = 512 \text{ nm}$ untersucht werden ($\epsilon = 10500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- Berechnen Sie die niedrigste Konzentration von Ferroin, die in einer 1 cm - Küvette bestimmt werden kann, wenn 2% Unterschied in der Lichtintensität noch gemessen werden können.
- Bestimmen Sie die höchste Konzentration von Ferroin, die noch in einer 1 cm - Küvette gemessen werden kann, wenn mindestens 2% des einfallenden Lichtes den Detektor erreichen müssen.

Die Zusammensetzung eines Komplexes aus einem Metall M und einem Liganden L kann spektroskopisch bestimmt werden. Dabei wird die Summe der Konzentrationen von M und von L konstant gehalten, aber das Konzentrationsverhältnis variiert (Jobs Methode). Im folgenden Graphen wird die Absorption als Funktion des Verhältnisses $x_M = c_M/(c_M + c_L)$ dargestellt (Messung bei 552 nm).



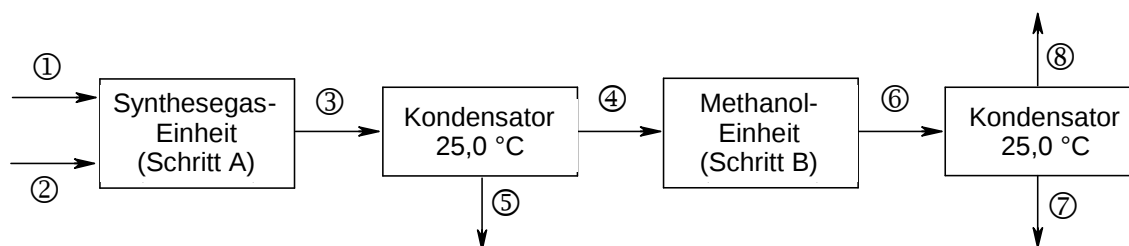
- Bestimmen Sie die Zusammensetzung des Komplexes.
- Welche Verbindung absorbiert bei $x_M = 0$, welche bei $x_M = 1$? Begründen Sie Ihre Aussage.
- Berechnen Sie das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von M und L.
- Berechnen Sie den Prozentsatz des einfallenden Lichtes, der durch die Lösung bei $x_M = 0$ bzw. bei $x_M = 1$ hindurchgeht.

Aufgabe 3-17 Ein industrieller Prozess

Methanol kann industriell aus Synthesegas, einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, hergestellt werden. Synthesegas wiederum wird aus Methan, Hauptbestandteil des Erdgases, und Wasserdampf gewonnen.

Der kontinuierlich ablaufende Prozess der Methanolsynthese kann durch das unten gezeigte Flussdiagramm dargestellt werden.

Schritt A stellt die Darstellung von Synthesegas dar, Schritt B die von Methanol.



Strom ① besteht aus reinem Methan bei einem Druck von 250,0 kPa und einer Temperatur von 25,0°C und Strom ② aus Wasserdampf bei einem Druck von 200,0 kPa und 150,0°C.

Die Fließgeschwindigkeit beträgt 55,0 m³/s in Strom ① bzw. 150,0 m³/s in Strom ②.

Aus der Synthesegaseinheit fließt der Strom ③, eine Mischung aus Synthesegas und dem Überschuss eines Eduktes, welches bei $\approx 25,0^\circ\text{C}$ kondensiert und im Strom ⑤ abgeleitet wird. Methanol wird in Schritt B synthetisiert. Strom ⑥ enthält Methanol und den Überschuss eines Eduktes. Im anschließenden Kondensator wird Methanol bei 25°C kondensiert und über den Strom ⑦ abgeführt.

$$\rho(\text{CH}_3\text{OH (l)}) = 0,791 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Annahmen: Alle Gase verhalten sich ideal, vollständige Umsetzung in den Schritten A und B, in den Kondensatoren findet jeweils vollständige Abtrennung statt.

- Geben Sie die Reaktionsgleichungen für Schritt A und für Schritt B an.
- Nach Schritt A und nach Schritt B befindet sich jeweils ein Edukt im Überschuss. Welche und wieviel davon sind es?
- Berechnen Sie die Flüsse in L/s (bei 25°C und 101,3 kPa) folgender Ströme
 - ⑤
 - ⑦
 - ⑧

Tatsächlich findet bei Schritt B keine vollständige Umsetzung statt. Die Fabrik ist so ausgelegt, dass 2/3 des eingesetzten CO zu Methanol umgesetzt werden. Im Synthesegas des

3. Runde, Klausur 2

Stromes ④ fließen 1500 mol/s CO (das ist ein anderer Wert, als sich aus den obigen Daten errechnen ließe) und die entsprechende Menge Wasserstoff.

d) Berechnen Sie den Fluss von CO, H₂ und Methanol in Strom ⑥ in mol/s.

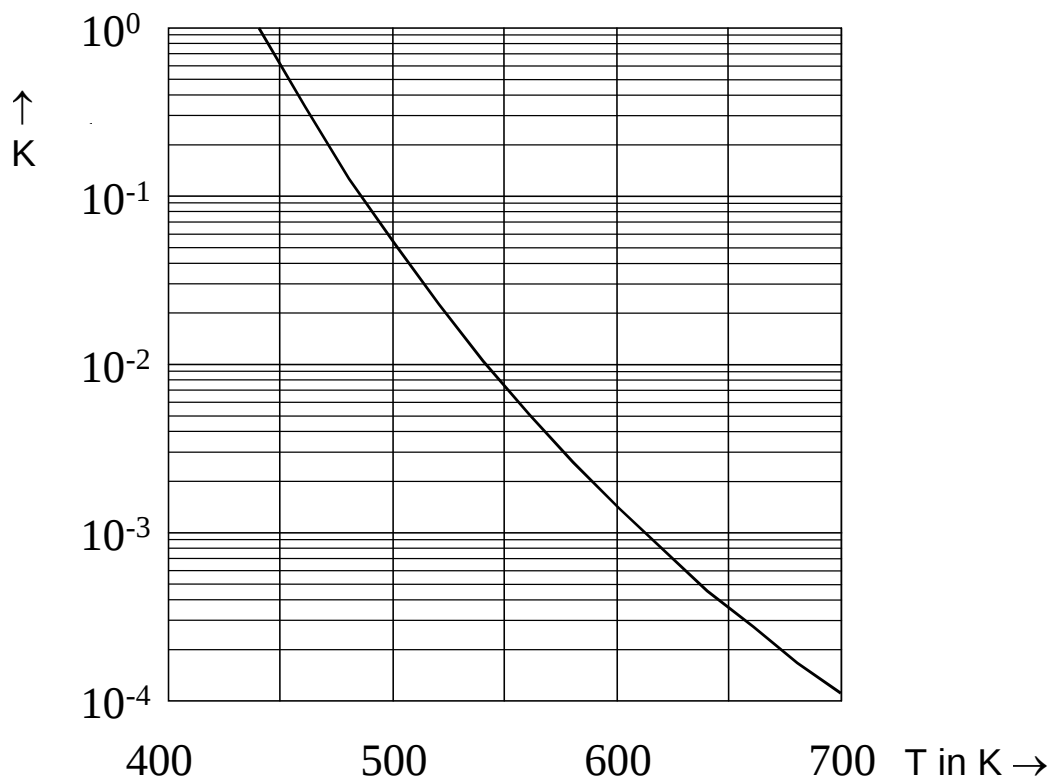
In Strom ⑥ sind alle Spezies Gase. Der Gesamtdruck beträgt 10 MPa.

e) Berechnen Sie den Partialdruck in MPa von CO, H₂ und CH₃OH in Strom ⑥.

Da der technische Reaktor groß genug ist, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Partialdrücke gehorchen der Gleichung:

$$K = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot p_0^2}{p(\text{CO}) \cdot p^2(\text{H}_2)}$$

wobei p_0 konstant (0,1 MPa) und K_p eine Funktion der Temperatur ist, wie in unten gezeigt wird (der vertikale Maßstab ist logarithmisch).



f) Berechnen Sie K und ermitteln Sie die Temperatur T, bei der Reaktor arbeitet.

Aufgabe 3-18 (Einfache) aromatische Zweitsubstitution

Toluol (Methylbenzol) wird mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure substituiert.

- Welche Verbindung(en) erwarten Sie bei einfacher Substitution als Hauptprodukt(e)?
Geben Sie die Strukturformel(n) der Verbindung(en) an.
- Begründen Sie ihre Entscheidung, indem Sie alle bei einfacher Substitution intermediär entstehenden Zwischenstufen aufzeichnen und im Hinblick auf ihren Energiegehalt charakterisieren und miteinander vergleichen.
Gehen Sie dabei auch auf den Einfluss der Methylgruppe ein.

Phenol (Hydroxybenzol) wird mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure substituiert.

- Welche(s) Substitutionsprodukt(e) erwarten Sie bei einfacher Substitution als Hauptprodukt(e)?
Geben Sie die Strukturformel(n) der Verbindung(en) an.
- Begründen Sie ihre Entscheidung, indem Sie alle bei einfacher Substitution intermediär entstehenden Zwischenstufen im Hinblick auf ihren Energiegehalt charakterisieren und miteinander vergleichen.
Gehen Sie dabei auch auf den Einfluss der OH-Gruppe ein.

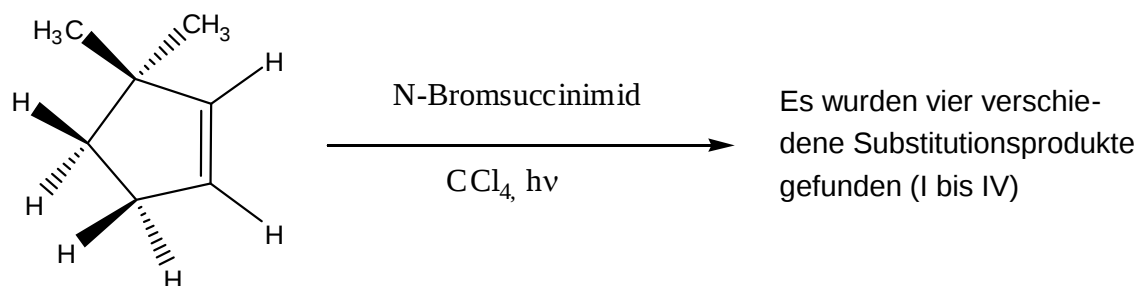
Bei der Substitution von p-Methylphenol entsteht 2-Brom-4-methylphenol als Hauptprodukt.

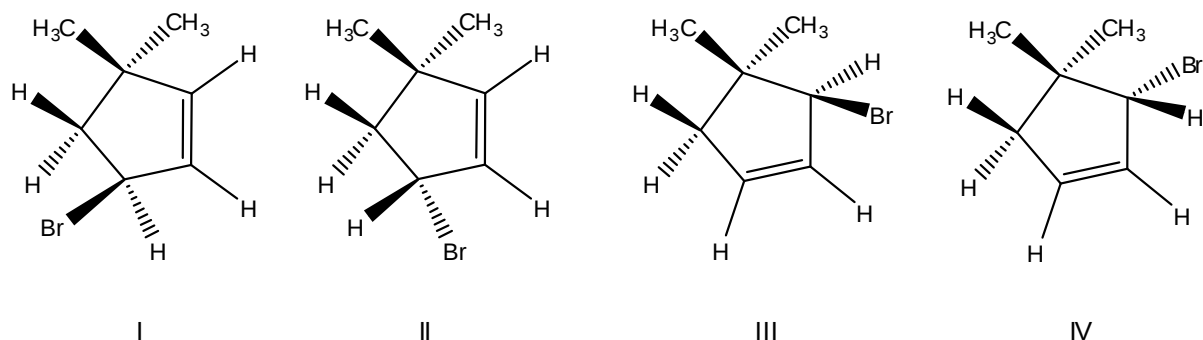
- Begründen Sie die Bildung dieser Bromverbindung.

Aufgabe 3-19 Bromierungen einer Allylverbindung

Die Bromierung mit N-Bromsuccinimid erfolgt nach einem radikalischen Mechanismus. Erfolgt diese Reaktion mit einer cyclischen Verbindung mit Allyl-Struktur, bleibt eine C=C-Doppelbindung im Ring enthalten und es entstehen entsprechende Brom-Substitutionsprodukte.

Die nachfolgende Reaktion wurde durchgeführt:





a) Geben Sie einen Mechanismus für die Entstehung der vier Verbindungen an.

Die Erklärung soll enthalten:

- die Bildung und Struktur der radikalischen Ausgangsverbindung
- eine Begründung der Stabilität dieser Radikalstruktur
- die Entstehung der Verbindungen I - IV aus dieser Struktur.

b) Welche Art von Isomerie können Sie zwischen den Verbindungen I-IV feststellen?

Ordnen Sie die einzelnen Verbindungen den jeweiligen Isomeriearten zu.

Aufgabe 3-20 Reaktion einer organischen Verbindung

2,3,5 Trimethylhept – 3- en (Verbindung A) reagiert mit verdünnter Permanganatlösung zu Verbindung B. Die Umsetzung von B mit Periodsäure (HIO_4) führt zu zwei Produkten C und D mit gleicher Summenformel ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$).

Die Verbindung C gibt einen positiven Tollenstest. Der Test nach Tollens für Verbindung D ist negativ, die Iodoformprobe dagegen positiv.

Mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin bildet Verbindung D einen gelben Niederschlag aus. Mit Zink-amalgam und Salzsäure entsteht aus beiden Verbindungen C und D ein reiner Kohlenwas-serstoff E.

a) Geben Sie die Strukturformeln mit Namen für die Verbindungen A bis E wieder.

Formulieren Sie die Reaktionsschemata, die zu den Verbindungen B,C,D und E führen.

Geben Sie auch die Schemata für die Reaktion mit Tollensreagenz ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) und mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin wieder.

b) Welche der Verbindungen ist optisch aktiv? Bezeichnen Sie entsprechende stereogene C-Atome (asymmetrische Kohlenstoffatome) mit einem Stern (*).

Die Verbindungen C und D können auch direkt aus der Verbindung A gewonnen werden.

c) Formulieren Sie diese Reaktion mit seinen verschiedenen Zwischenstufen in einem Re-aktionsschema.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1

Radioisotope kann man in der Nuklearmedizin benutzen, um Krebszellen abzutöten, aber auch um bestimmte Stoffe zu markieren und ihren Weg im Körper zu verfolgen. Eine solche Technik dient dazu, das Volumen des Blutes eines Patienten zu bestimmen.

Drei radiopharmazeutische Mittel stehen zur Verfügung. Sie enthalten die Radioisotope ^{71}Zn ($t_{1/2} = 2,4$ Minuten) bzw. ^{67}Ga ($t_{1/2} = 78,25$ Stunden) bzw. ^{68}Ge ($t_{1/2} = 287$ Tage). Jedes der Mittel weist eine Strahlungsaktivität von $7,0 \cdot 10^7$ Bq/mL auf.

a) Berechnen Sie für jede der Proben

- (i) die Strahlungsaktivität (in Bq/mL) nach einer $\frac{3}{4}$ Stunde,
- (ii) die Strahlungsaktivität (in Bq/mL) nach einer $\frac{3}{4}$ Stunde und einer Verdünnung von 10 mL auf 25 L.

Bei ^{71}Zn erfolgt der Abbau durch Emission eines β -Teilchens, bei ^{67}Ga und ^{68}Ge formal durch Aufnahme eines Elektrons.

b) Geben Sie jeweils die Produkte an.

10,25 mg Ga, das zum Zeitpunkt der Synthese $5,0 \cdot 10^{-5}$ % (mol/mol) ^{67}Ga enthält, werden vollständig in Galliumcitrat ($\text{GaC}_6\text{H}_5\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) umgewandelt. Nach der Synthese wird die Citratportion in 100 mL Wasser gelöst. Acht Stunden nach der Synthese wird 1 mL der Lösung einem Patienten intravenös injiziert. Eine Stunde später wird diesem Patienten eine Blutprobe entnommen. Diese Blutprobe weist eine Aktivität von 165,6 Bq/mL auf.

c) Berechnen Sie das Blutvolumen dieses Patienten.

Hinweis: 1 Bq (Becquerel) = 1 Zerfall/Sekunde.

Aufgabe 4-2

Kalkstein wird in großen Mengen als Rohstoff für die Bauindustrie benötigt. Der technische Prozess des Kalkbrennens ist seit dem Altertum bekannt.

Bei diesem Prozess hängt der Partialdruck von CO_2 , $p(\text{CO}_2)$, von der Temperatur ab:

in K	800	900	1000	1100	1200	1300
$p(\text{CO}_2)$ in hPa	0,50	10,0	112	800	4050	16100

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- a) Berechnen Sie ΔG für den Zerfall von Calciumcarbonat bei jeder der angegebenen Temperaturen.
- b) Berechnen Sie die Enthalpieänderung ΔH° und die Entropieänderung ΔS° . Geben Sie an, warum man das Vorzeichen von ΔS° schon aus der Reaktionsgleichung voraussagen könnte.
- c) Geben Sie an, oberhalb welcher Temperatur (in $^\circ\text{C}$) die Reaktion spontan verläuft (Temperatur auf 10°C genau)

Standarddruck $p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Gehen Sie zur Vereinfachung davon aus, dass ΔH und ΔS nicht temperaturabhängig sind.

Aufgabe 4-3 Elektrochemie und Löslichkeitsprodukte

Gegeben sei eine Lösung A von Silbernitrat und Bleinitrat in Wasser mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a) Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung.

Zu 10 mL der Lösung A werden 10 mL einer Lösung von Kaliumiodid ($c = 0,250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und Salpetersäure ($c = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gegeben. Es entsteht so eine Lösung B über einem Bodensatz. Durch Eintauchen einer Silberelektrode entsteht eine Halbzelle 1.

Eine Lösung C entsteht durch Auflösen von $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Silbernitrat und $0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Kaliumthiocyanat. Durch Eintauchen einer Silberelektrode entsteht eine Halbzelle 2.

Über eine Salzbrücke wird aus den Halbzellen 1 und 2 eine elektrochemische Zelle aufgebaut.

- b) Berechnen Sie die Zellspannung E_{cell} bei 25°C ($= 298 \text{ K}$).
- c) Geben Sie die Gesamtzellreaktion an und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion.

Zu der Lösung B wird ein wenig Natriumhydroxid hinzugefügt.

- d) Wie ändert sich die Zellspannung? Unterscheiden Sie je nach Menge der zugegebenen Natriumhydroxidportion zwei verschiedene Fälle.

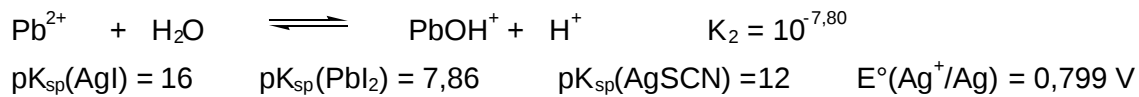
Zu der Lösung C wird ein wenig Eisen(III)-nitrat zugegeben.

- e) Wie ändert sich die Zellspannung?

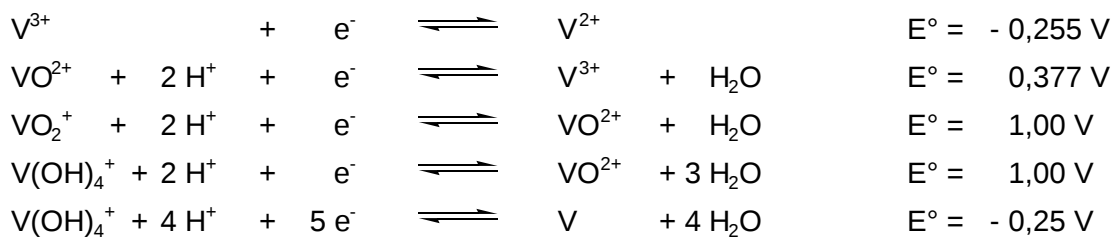
Daten:



Aufgaben 4.Runde (Theorie)



Viele Elemente wie z. B. Vanadium bilden Ionen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen. Die Standardpotentiale findet man in Tabellen:

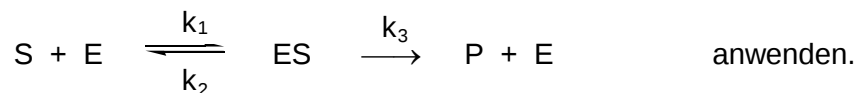


f) Berechnen Sie ΔG° für die Reaktion $\text{V}^{2+} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{V} + 2 \text{H}^+$

Aufgabe 4-4 Michaelis-Menten Kinetik

Als Näherung für kinetische Untersuchungen kann man in manchen Fällen einen stationären Zustand (steady state) annehmen. Voraussetzung ist, dass für die überwiegende Dauer der Reaktion die Konzentrationen aller Zwischenprodukte konstant sind.

Dieses Verfahren lässt sich insbesondere für biochemische Reaktionen des Typs



S = Substrat (z.B. Penicillin)

E = Enzym (z.B. β -Lactamase)

ES = Enzym-Substrat-Komplex

P = Produkt.

Es wird dabei angenommen, dass sich das vorgelagerte Gleichgewicht sehr schnell einstellt, dass die Rückreaktion von P in ES vernachlässigt werden kann und dass die Konzentration von S sehr viel größer als die von E ist.

a) Zeigen Sie, dass diese steady state Annahmen zu der Gleichung

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_{\text{gesamt}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \quad \text{mit der Michaeliskonstanten } K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \text{ führen.}$$

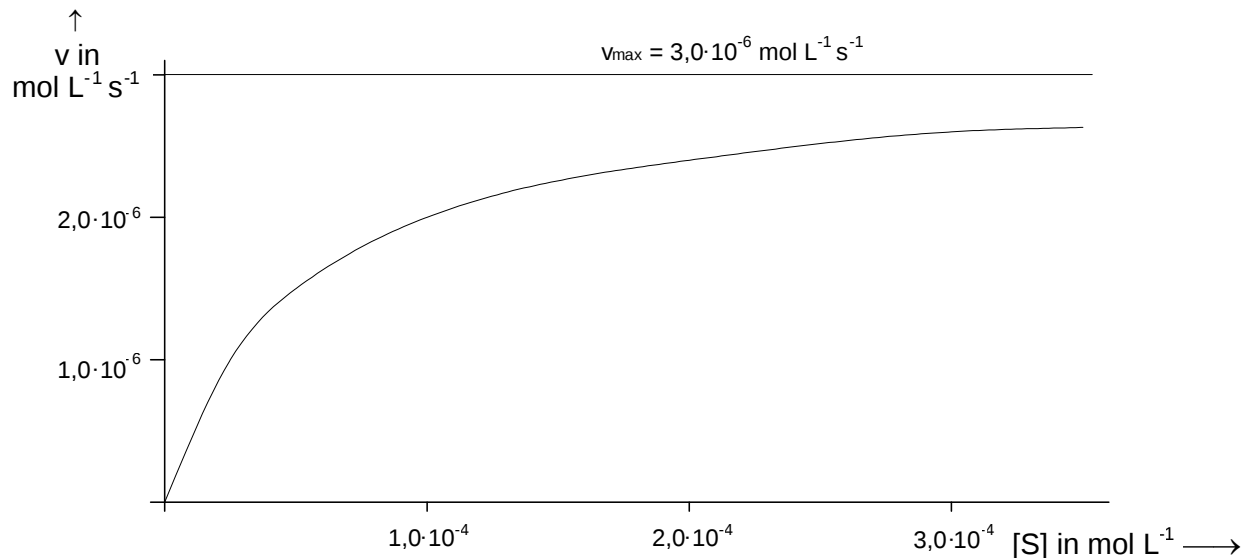
$$[\text{E}]_{\text{gesamt}} = \text{Gesamtkonzentration von E } ([\text{E}] + [\text{ES}])$$

b) Begründen Sie, warum die maximale Reaktionsgeschwindigkeit $(d[\text{P}]/dt)_{\text{max}} = v_{\text{max}} = k_3 \cdot [\text{E}]_{\text{gesamt}}$ ist.

c) Leiten Sie aus a) und b) die Michaelis-Menten-Gleichung $v = \frac{v_{\text{max}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$ her.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- d) Geben Sie an und begründen Sie, wo Sie in der unten gegebenen grafischen Darstellung $v = f([S])$ den Wert von K_M ablesen können. Geben Sie K_M an.



Häufig wird der Zusammenhang zwischen v und $[S]$ in der sogenannten Lineweaver-Burk-Darstellung $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ gezeichnet.

- e) Zeigen Sie, dass $\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$ ist.

Bei einem Versuch mit der Enzymkonzentration $E_{\text{gesamt}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ wurden die Anfangsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration von S ermittelt:

$[S]_0 \cdot 10^6 \text{ in mol L}^{-1}$	3,0	5,0	10	20
$v_0 \cdot 10^5 \text{ in mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1,06	1,55	2,37	3,21

- f) Fertigen Sie die Lineweaver-Burk-Darstellung an und ermitteln Sie die Michaeliskonstante K_M und die Geschwindigkeitskonstante k_3 .

Bei einer anderen enzymatischen Reaktion wurde eine Michaeliskonstante von $K_M = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Die Anfangskonzentration an Substrat betrug $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- g) Berechnen Sie den Anteil von Enzymmolekülen (f_{ES}), die Substrat gebunden haben. Die katalytische Effizienz eines Enzyms wird durch die katalytische Konstante k_{kat} (auch Wechselzahl genannt) wiedergegeben. Die Zahl gibt die Anzahl von Substratmolekülen an,

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

die bei vollständiger Sättigung des Enzyms mit Substrat pro Zeiteinheit in das Produkt umgewandelt wird.

Das Enzym Pepsin ($M = 41977 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) spaltet die Peptidbindung in Proteinen. In 10 mL Lösung waren 10^{-9} g Pepsin gelöst. Es wurde eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit von $v_{\max} = 7,15 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelt.

h) Berechnen Sie die Wechselzahl von Pepsin in s^{-1} .

Aufgabe 4-5

Eine Kaliumpermanganatlösung wurde im sauren Bereich durch Titration von Natriumoxalat-lösung standardisiert. Bei mehreren Versuchen ergab sich als Mittelwert, dass 0,1702 g reinstes Natriumoxalat eingewogen, in Wasser gelöst und mit 26,70 mL Permanganatlösung bis zum Äquivalenzpunkt titriert wurden.

a) Geben Sie die Reaktionsgleichung an und bestimmen Sie die Konzentration der Permanganatlösung.

Eine Probe mit der Masse 0,2250 g enthält ein Gemisch aus Eisen und Eisen(III)-oxid. Diese Probe wird in Lösung gebracht und mit schwefliger Säure, einer gesättigten Lösung von SO_2 in Wasser, versetzt. Der Überschuss von Schwefeldioxid wird durch Kochen unter Zugabe von Säure entfernt.

Bei der folgenden Titration mit der Lösung von Kaliumpermanganat aus a) wurden 37,50 mL verbraucht.

b) Schreiben Sie die Gleichungen aller Reaktionen auf und berechnen Sie die prozentualen Massenanteile von Eisen und Eisen(III)-oxid in der Probe.

~ 10% der Masse einer Stahlprobe bestehen aus Nickel, ~ 70% aus Eisen. 0,200 g der Probe werden vollständig in Säure gelöst und die Lösung auf 200 mL verdünnt. Eisen wird dann durch Fällern als Eisen(III)-hydroxid und anschließendes Glühen zum Oxid gravimetrisch bestimmt.

c) Berechnen Sie, in welchem pH-Bereich die Fällung ausgeführt werden muss, damit man eine quantitative Bestimmung des Eisens ohne Störung durch Nickel durchführen kann.
Bei der Fällung sollen höchstens 0,1% des Eisens in der Lösung bleiben.

Löslichkeitsprodukte $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4 \cdot 10^{-38}$

$K_{\text{sp}}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-16}$

Aufgabe 4-6

Messungen in der Exosphäre oberhalb 700 km haben eine Gasdichte von $1,0 \cdot 10^6$ Moleküle/cm³ und eine Temperatur von ungefähr 1200 K ergeben. Die durchschnittliche freie Weglänge eines Moleküls übersteigt hier 13000 km, den Durchmesser der Erde.

a) *Berechnen Sie den durchschnittlichen Druck in 700 km Höhe.*

Auf der Erde kann man im Hochvakuum bei $T = 298$ K Drücke von 10^{-9} mm Hg erreichen. Diese Druckangabe ist ungewöhnlich und entspricht nicht den SI-Einheiten. Der „Druck von 1 mm Hg“ ist der Druck, den eine Quecksilbersäule vom 1 mm auf die Grundfläche ausübt.

b) *Rechnen Sie den Druck im Hochvakuum in die Einheit Pascal um.*

c) *Berechnen Sie die Anzahl von Gasmolekülen/cm³ in solch einem Vakuum bei 25°C und vergleichen Sie mit dem Ergebnis von a).*

Nehmen Sie an, die bisher betrachteten Teilchen seien Wasserstoffatome.

d) *Berechnen Sie die durchschnittliche Geschwindigkeit ($\sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$) dieser Wasserstoffatome unter den beiden Bedingungen und vergleichen Sie sie.*

Bei niedrigen Temperaturen bilden Wasserstoffatome, die aufeinandertreffen, Moleküle. Es soll nun verglichen werden, wie häufig Wasserstoffatome im intergalaktischen Raum (1 Wasserstoffatom/m³ bei $T = 2,7$ K) und in einem Vakuum auf der Erde ($40 \cdot 10^{15}$ Wasserstoffatome/m³ bei einer Temperatur, bei der die Durchschnittsgeschwindigkeit 2400 m/s beträgt) zusammenstoßen.

Dazu betrachtet man den sogenannten Kollisionszylinder. Das ist ein Zylinder mit $\pi \cdot d^2 \cdot \sqrt{2}$ als wirksamer Grundfläche (d = Durchmesser des Wasserstoffatoms = $1 \cdot 10^{-8}$ cm) und dem in der betrachteten Zeit zurückgelegten Weg als Höhe.

Die Anzahl der Teilchen in diesem Zylinder führt dann zur Anzahl der Kollisionen pro Sekunde (Stoßhäufigkeit).

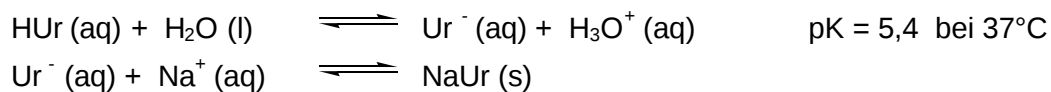
e) *Berechnen Sie für die beiden genannten Bedingungen die Stoßzahlen und die freien Weglängen, d.h. den Weg, den ein Wasserstoffatom im Schnitt zurücklegt, bevor es auf ein anderes trifft.*

Angaben: $\rho(\text{Hg}) = 13,55 \text{ g/cm}^3$ $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

Aufgabe 4-7

Gicht ist der Begriff für eine Anzahl von Krankheiten, die besonders gekennzeichnet sind durch wiederholte Anfälle von Arthritis (Entzündung der Gelenke) und durch Bildung von Nierensteinen.

Voraussetzung für das Auftreten von Gicht ist die Hyperurikämie, eine zu hohe Konzentration von Harnsäure (HUr) und Urat (Ur⁻) im Blut. Arthritis wird verursacht von Natriumuratkristallen in der Gelenkflüssigkeit. Hierbei spielen die folgenden Gleichgewichte eine Rolle:



Bei 37°C kann man 8,0 mmol Natriumurat in 1,0 L Wasser lösen.

a) *Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt K_{sp} von Natriumurat. Vernachlässigen Sie dabei eine Protolyse des Urats.*

Im Serum (pH = 7,4 ; 37°C) ist $c(\text{Na}^+) = 130 \text{ mmol/L}$.

b) *Berechnen Sie die maximal zulässige Uratkonzentration im Serum, bei der noch kein Natriumurat ausfällt.*

Das Löslichkeitsprodukt ist stark von der Temperatur abhängig. Es ist bekannt, dass die ersten Gichtschmerzen meistens in den Gelenken der Zehen und Finger auftreten.

c) *Geben Sie an, wie K_{sp} von der Temperatur abhängt.*

Die Löslichkeit von Harnsäure bei 37°C beträgt 0,5 mmol pro Liter Wasser.

d) *Im Serum falle kein Natriumurat aus. Zeigen Sie durch Berechnung, dass dann auch keine Harnsäure ausfällt, dass Arthritis also nicht allein durch Harnsäureausfällung verursacht wird. Nehmen Sie dabei an, dass der pH-Wert allein durch HUr und Ur⁻ bestimmt wird.*

Bei Gichtpatienten werden oft Nierensteine gefunden, die aus Harnsäurekristallen bestehen. Ursache ist eine hohe Konzentration von (Harnsäure + Urat) im Harn dieser Patienten im Zusammenhang mit dem (normalen) niedrigen pH-Wert des Harns (pH = 5 bis 6).

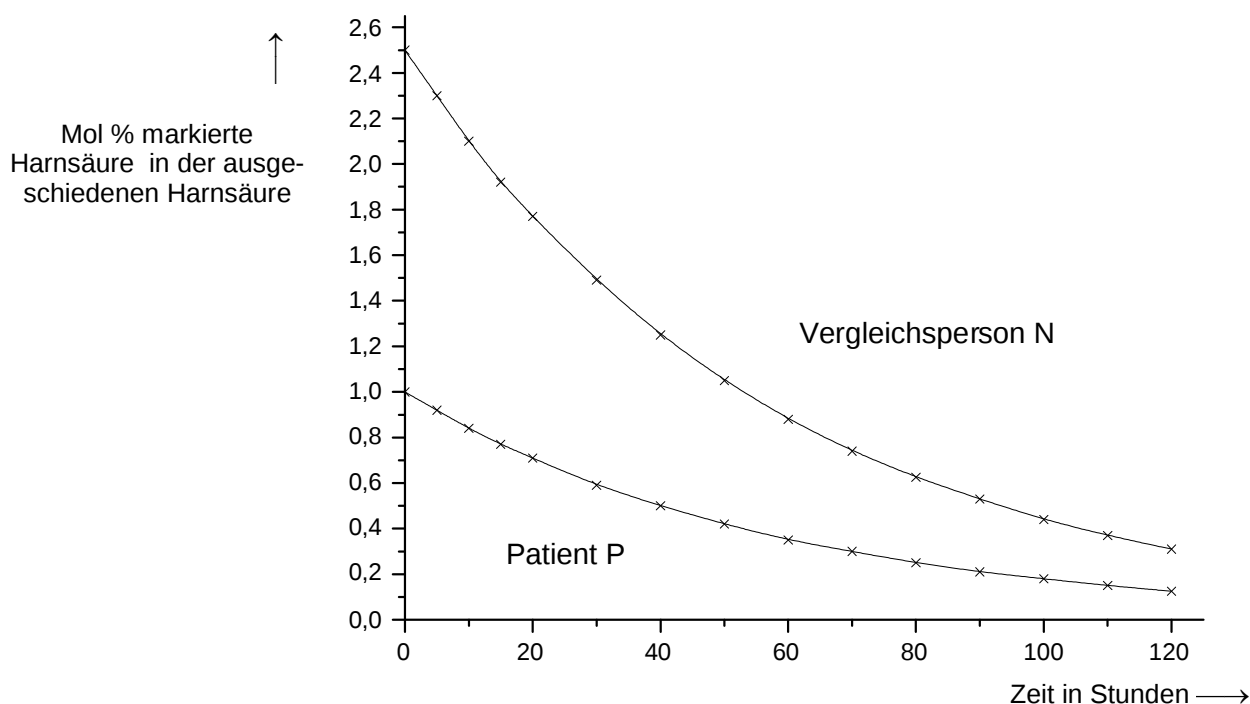
e) *Berechnen Sie den pH-Wert des Harns, bei dem Harnsäuresteine im Harn des Patienten, dessen (Harnsäure + Urat) - Konzentration 2,0 mmol/L ist, entstehen können.*

Ursache der Hyperurikämie bei Gichtpatienten kann eine Zunahme der Harnsäureproduktion sein und/oder eine verminderte Harnsäureausscheidung durch die Niere. Zur Untersuchung

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

wird das folgende Experiment ausgeführt. Es werden 20 mg radioaktiv markierte Harnsäure intravenös injiziert. Diese vermischt sich schnell gleichmäßig mit der im Körper anwesenden Harnsäure und wird zusammen mit ihr im Harn ausgeschieden. Dort wird anschließend über mehrere Tage hinweg der Prozentsatz der markierten Säure an der Gesamtmenge der ausgeschiedenen Säure bestimmt.

Die Grafik zeigt das Resultat eines solchen Experiments bei einem Patienten P und einer gesunden Person N.



- f) Berechnen Sie aus den Daten der Grafik die Masse der Harnsäure im Körper des Patienten P und der Vergleichsperson N vor der Injektion der 20 mg.
- g) Leiten Sie aus der Grafik ab, dass der Prozess des Verschwindens der markierten Harnsäure aus dem Körper bei beiden Personen nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung erfolgt. Berechnen Sie beide Geschwindigkeitskonstanten

Aufgabe 4-8 Aldolreaktionen

Reagieren zwei Aldehyde oder Ketone miteinander oder untereinander so nennt man das dabei entstehende Produkt ein „Aldol“ (oder ein „ β -Hydroxyaldehyd“) bzw. „ β -Hydroxyketon“. Diese Aldolreaktion findet im basischen Milieu statt und ist reversibel.

Beispiel: Zwei Moleküle Acetaldehyd stehen im Gleichgewicht mit 3-Hydroxybutanal.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

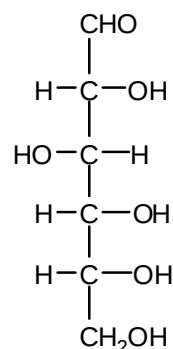
(Anmerkung: Bei den Antworten auf Fragen nach entstandenen Reaktionsprodukten sollen eventuell entstehende Stereoisomere nicht extra ausgewiesen werden.)

- a) Welches Produkt bildet sich in einer Aldolreaktion aus Propanal? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus und geben Sie den Namen des Produktes an.
- b) Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus einer Aldolreaktion am Beispiel RCH_2CHO . Beantworten Sie dabei besonders die nachfolgenden Fragen:
- Welche Funktion hat die Base für die Aldolreaktion?
 - Was ist der elektrophile und was der nukleophile Partner in der Aldolreaktion?
 - Wann kann eine Carbonylverbindung als Nucleophil in einer Aldolreaktion reagieren?
- c) Formaldehyd und Acetaldehyd werden einer einfachen Aldolreaktion unterworfen. Es werden zwei Reaktionsprodukte gebildet.
Geben Sie die beiden Reaktionsprodukte an. Warum bilden sich nur zwei und nicht vier Reaktionsprodukte aus?
- d) Reagieren Acetaldehyd ($pK_s \sim 17$) und 2,4-Pentadion ($pK_s \sim 9$) in einer Aldolreaktion miteinander, so bildet sich überwiegend nur ein Produkt.
Geben Sie das Reaktionsschema zur Bildung dieses bevorzugten Reaktionsproduktes an. Begründen Sie, warum dieses Produkt bevorzugt gebildet wird..
- e) 2,5-Hexadion reagiert in Gegenwart einer Base und unter milden Reaktionsbedingungen in einer intramolekularen Aldolreaktion. Es bilden sich zwei Reaktionsprodukte aus.
Geben Sie durch Angabe der jeweiligen Zwischenschritte den Verlauf der beiden Reaktionen wieder.
Eines der beiden Produkte ist das stabilere. Geben Sie den Grund dafür an.

Aufgabe 4-9 Zucker

D-Glucose hat die nachfolgende Struktur in Fischer-Projektion.

- a) Geben Sie die Struktur für L-Glucose in Fischer-Projektion an.
- b) Wieviele stereogene Zentren hat L-Glucose in der offenen Form?
Welche Art der Stereoisomerie liegt zwischen D- und L-Glucose vor?
- c) Zeichnen Sie D-Glucose als α -D-Glucopyranose und L-Glucose als β -L-Glucopyranose in der ringförmigen Haworth-Projektion (Ringsauerstoffatom rechts oben!).



Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- d) Zeichnen Sie die Sesselform von α -D-Glucopyranose, von β -D-Glucopyranose und von β -L-Glucopyranose. Bezeichnen Sie dabei die Substituenten mit a für eine axiale und mit e für eine equatoriale Position.
Begründen Sie, welche der drei Verbindungen besonder stabil ist (sind).
- e) β -D-Glucopyranose wird mit Essigsäureanhydrid im Überschuss (basisches Milieu) umgesetzt.
Welche Verbindung entsteht?
Zeichnen Sie die entsprechende Verbindung in der Haworth-Projektion.
Ordnen Sie diese Verbindung einer Verbindungsklasse zu.
- f) β -D-Glucopyranose wird mit Alkylhalogeniden (z.B. CH_3I) in Gegenwart von Silberoxid im Überschuss umgesetzt.
Welche Verbindung entsteht?
Zeichnen Sie die entsprechende Verbindung in der Haworth-Projektion.
Ordnen Sie diese Verbindung einer Verbindungsklasse zu.
- g) Nach der Umsetzung von β -D-Glucopyranose mit ein Äquivalent Methanol (katalysiert durch Säure) entsteht eine Verbindung, die in wässriger Lösung keine Mutarotation mehr zeigt.
Zeichnen Sie die Struktur der entstandenen Verbindung in der Haworth-Form. Bezeichnen Sie die Verbindungsklasse. Begründen Sie, warum diese Verbindung keine Mutarotation mehr zeigen kann.

Aufgabe 4-10 Spektroskopische Bestimmung einer Struktur

Verbindung A hat die Verhältnisformel $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$.

Die Struktur von A wird mit Hilfe spektroskopischer Methoden untersucht.

Folgende Daten wurden ermittelt:

- A) Der Basispeak M^+ im Massenspektrum lag bei $m/z = 88$
- B) Das IR-Spektrum der Verbindung zeigte eine starke Bande (s) bei 1730cm^{-1} und weitere Banden zwischen 2850cm^{-1} und 2930cm^{-1} .
- C) Spektrum I zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung A mit dem

- a) Welche Summenformel hat A?
- b) Bestimmen Sie mögliche funktionelle Gruppen von A.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

c) Auf welcher physikalischen Grundlage basiert die Erzeugung von IR-Spektren? (max. 5 Sätze)

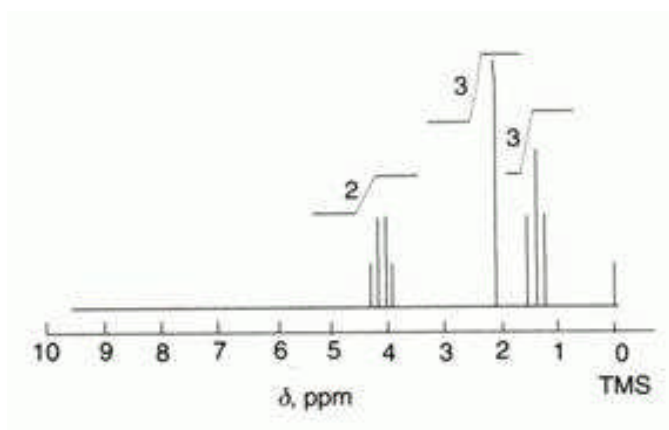
d) Interpretieren Sie das ^1H -NMR-Spektrum.

Machen Sie einen Strukturvorschlag für Verbindung A.

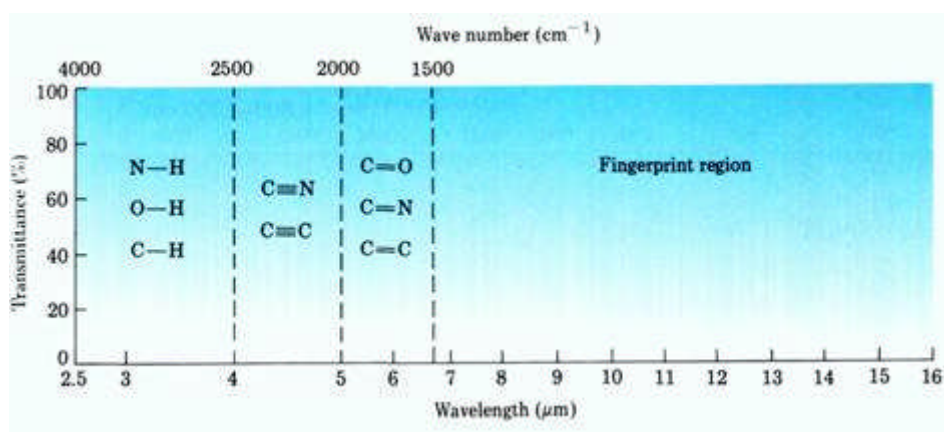
Dazu:

- Ordnen Sie den einzelnen Peaks bzw. Peak-Gruppen auf Grund der aufgetretenen Verschiebungen (δ) einzelne Protonen bzw. Protonengruppen ihres Vorschlags zu.
- Bestimmen Sie die Anzahl der jeweiligen Protonen für einzelne Peaks bzw. Peak-Gruppen.
- Begründen Sie für ihren Vorschlag die Aufspaltung (bzw. Nichtaufspaltung) in dem Quartett, Triplett und Singulett über mögliche Kopplungen der Protonen.

^1H -NMR-Spektrum von A



Angaben zu IR-Spektren



Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Angaben zum ¹H-NMR-Spektrum

Correlation of ¹ H Chemical Shift with Environment					
Type of proton	Formula	Chemical shift (δ)			
Reference peak	(CH ₃) ₄ Si	0			
Saturated primary	—CH ₃	0.7–1.3	Alkyl iodide		2.0–4.0
Saturated secondary	—CH ₂ —	1.2–1.4	Alcohol, ether		3.3–4.0
Saturated tertiary		1.4–1.7	Alkynyl	—C≡C—H	2.5–2.7
Allylic primary		1.6–1.9	Vinylic		5.0–6.5
Methyl ketones		2.1–2.4	Aromatic	Ar—H	6.5–8.0
Aromatic methyl	Ar—CH ₃	2.5–2.7	Aldehyde		9.7–10.0
Alkyl chloride		3.0–4.0	Carboxylic acid		11.0–12.0
Alkyl bromide		2.5–4.0	Alcohol		Extremely variable (2.5–5.0)

Regions of the ¹H NMR Spectrum

Region (δ)	Proton type	Comments
0–1.5		Protons on carbon next to saturated centers absorb in this region. Thus, the alkane portions of most organic molecules show complex absorption here.
1.5–2.5		Protons on carbon next to unsaturated centers (allylic, benzylic, next to carbonyl) show characteristic absorptions in this region, just downfield from other alkane resonance.
2.5–4.5		Protons on carbon next to electronegative atoms (halogen, O, N) are deshielded because of the electron-withdrawing ability of these atoms. Thus, the protons absorb in this midfield region.
4.5–6.5		Protons on double-bond carbons (vinylic protons) are strongly deshielded by the neighboring pi bond and therefore absorb in this characteristic downfield region.
6.5–8.0		Protons on aromatic rings (aryl protons) are strongly deshielded by the pi orbitals of the ring and absorb in this characteristic low-field range.

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-11: Quantitative Bestimmung eines Salzgemisches

A Aufgabe

Sie erhalten in Wasser gelöst Magnesium- und Calciumchlorid und sollen deren Stoffmengenkonzentration bestimmen (c in mol/L). Dazu stehen Ihnen unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung, die Sie auswählen sollen:

Die Titration der Kationen mit EDTA-Lösung ($c = 0,100$ mol/L) und Erio T als Indikator.

Die Trennung der Kationen durch Fällung von Calcium-Oxalat.

Die oxidimetrische Titration eines Oxalats mit einer Kaliumpermanganatlösung ($c = 0,020$ mol/L).

Die Bestimmung der Chlorid-Ionenkonzentration nach Mohr.

B Verfahren

Titration mit EDTA

Zur entnommenen Probe aus dem aufgefüllten (!) 250 mL-Messkolben werden je Gang ca. 5 mL Pufferlösung und etwas dem. Wasser hinzu gegeben. Vor der Titration gibt man außerdem eine Spatelspitze Indikator (als „Verreibung“:

NaCl: Erio T = 100 : 1) hinzu.

Es wird mit der EDTA-Lösung ($c = 0,100$ ml/L) bis zum Umschlag titriert.

Trennung von Mg- und Calciumionen

Zur Probe werden 6 ml $\text{HCl}_{(\text{verd.})}$ zugegeben und mit ca. 100 mL Wasser verdünnt. Nach Zugabe von NH_3 -Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion wird in der Siedehitze heiße $(\text{NH}_4)_2$ -Oxalat-Lösung (Vorratsgefäß je Bankreihe) in kleinen Anteilen langsam zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach 15 Min. kochen wird der Niederschlag abfiltriert.

Der Niederschlag wird 5 x mit einer heißen $(\text{NH}_4)_2$ -Oxalat-Lösung ($c=0,01$ mol/L) (wenig!) und dann mit wenig warmen Wasser 1 x sorgfältig gewaschen.

Der Niederschlag wird in warmer Schwefelsäure (3 Teile H_2O mit 1 konz. Teil H_2SO_4) gelöst und mit etwa 50 mL Wasser versetzt.

Oxidimetrische Titration eines Oxalats mit KMnO_4 -Lösung ($c = 0,020 \text{ mol/L}$)

Die schwefelsaure Oxalatlösung wird auf ca. $60 - 80^\circ \text{C}$ erhitzt und mit der eingestellten Kaliumpermanganatlösung titriert. Am Äquivalenzpunkt bleibt die schwache Rosa-Färbung einige Minuten bestehen.

Bestimmung der Chlorid-Ionenkonzentration (nach Mohr)

Die Proben sollen einen pH-Wert um 7 haben. Zugegeben werden ca. 2 mL Kaliumchromatlösung ($w = 5 \%$).

Es wird mit AgNO_3 -Lösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) bis zur ersten dunkelgelben Färbung titriert.

C Fragen

Wählen Sie mindestens drei titrimetrische Bestimmungsverfahren aus, um die Stoffmengenkonzentration der beiden Salze zu bestimmen. Dazu:

1. *Geben Sie jeweils das Prinzip Ihrer Titration in Stichworten wieder.*
2. *Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichung, die Sie als Grundlage Ihrer Berechnung benutzen.*
3. *Geben Sie für jede Titration an:*
 - Volumen der Probenportion (Probenlösung aus 250 mL-Messkolben)
 - Verbrauch der Maßlösung in mL.
 - Gewählter Verbrauch zur Berechnung. Begründung der Wahl.
 - Berechnung der jeweiligen Stoffmengenkonzentration der Kationen bzw. Anionen in mol/L.
4. *Kommentar und kritische Einschätzung der Ergebnisse.*

Aufgabe 4-12: Darstellung von Hydrazonen zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen

Hydrazine reagieren mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen. Diese bilden Verbindungen (Derivate), die über ihre spezifischen Schmelzpunkte zur Identifikation von unbekannten Ketonen oder Aldehyden dienen.

In den vor Ihnen stehenden Reagenzgläsern können sich jeweils ein Aldehyd oder ein Keton

befinden. Identifizieren Sie die Verbindungen in den beiden Reagenzgläsern durch Herstellung des jeweiligen Hydrazons und deren Schmelzpunkte.

Chemikalien:

2 Bechergläser mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, gelöst in Methanol

2 Reagenzgläser (1 und 2) mit jeweils einem unbekannten Aldehyd oder Keton

konz. Schwefelsäure Ethanol dem. Wasser Tollens-Reagenz

Natriumhydroxidlösung Schiffssches Reagenz konz. Ammoniak

A: Präparation des Hydrazons

In den vorliegenden Bechergläsern sind 200 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 mL Methanol gelöst. **(Handschuhe tragen!)**

Zu dieser Lösung wird langsam (!) soviel konz. Schwefelsäure zugetropft, bis sich das 2,4-Dinitrophenylhydrazin vollständig gelöst hat (gut vermischen).

Dann werden sowohl von Reagenzglas 1 als auch Reagenzglas 2 ca. 5 mL abpipettiert und zu der gelben Lösung gegeben.

Wenn nach 5 Minuten keine Fällung eintritt, werden ca. 10 mL Schwefelsäure ($c = 0,5 \text{ mol/L}$) hinzugegeben, bis es zu einer Fällung kommt.

Die entstandenen Kristalle werden abgenutscht das Produkt aus Reagenzglas 2 in Ethanol umkristalliert (Heizplatte), erneut abgenutscht und mit wenig Wasser gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet. Das Produkt aus Reagenzglas 1 wird nur mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Fragen

1. *Geben Sie eine Reaktionsgleichung für 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Aceton als Beispiel an.*

B) Nachweisreaktion auf Aldehyde und Ketone

Während die Kristalle an der Luft trocknen, wird über weitere Nachweisreaktionen ermittelt, ob es sich in den jeweiligen Reagenzgläsern um ein Keton oder Aldehyd handelt.

Die Nachweise sollen mit Tollens-Reagenz und mit Schiffsschen-Reagenz durchgeführt werden.

Tollens-Reagenz:

In ein völlig sauberes Reagenzglas werden 5 mL Silbernitratlösung gegeben. Die Lösung wird nun mit soviel Ammoniak-Lösung versetzt bis sich der dabei entstehende milchig weiße Niederschlag (Silberoxid) wieder auflöst.

Anschließend gibt man ein Natriumhydroxid-Plättchen hinzu.

Zu dieser Lösung werden 2 Tropfen der Substanz gegeben.

Das Reagenzglas wird kurze Zeit auf 60 - 70° C im Wasserbad erhitzt.

Schiffsches Reagenz:

Zu 2 Tropfen der organischen Verbindung werden 2 mL Schiffsches Reagenz gegeben und gut geschüttelt.

Fragen

2. *Bestimmen Sie den Schmelzpunkt der beiden Hydrazone.*
3. *Um welches Keton bzw. Aldehyd handelt es sich in Reagenzglas 1 bzw. Reagenzglas 2? (s. Tabelle)*

Tabelle

Identifizierung von Aldehyden und Ketonen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Ausgewählte Aldehyde / Ketone	Schmelzpunktintervalle der jeweiligen 2,4-Dinitrophenylhydrazone in °C
Crotonaldehyd	190 - 195
Formaldehyd	160 - 166
Propionaldehyd	150 - 155
Choral	127 - 131
Heptanal	100 - 108
Ethylmethylketon	110 - 117
Isopropylmethylketon	120 - 123
Methylpropylketon	138 - 144
Diethylketon	150 - 156
Cyclohexanon	158 - 162

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) Mittelwert $V(\text{NaOH}) = 20,37 \text{ mL}$

$$2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$0,1760 \text{ mol/L} \cdot 20,37 \text{ mL} = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10,00 \text{ mL} \quad \mathbf{c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1793 \text{ mol/L}}$$
- b) Die vom Schüler genommenen 5 mL H_2SO_4 enthalten $n = 0,5000 \text{ L} \cdot 0,1793 \text{ mol/L} = 0,08965 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$, 1 Liter also 17,93 mol H_2SO_4 .
 Mit $m = n \cdot M$ und $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,09 \text{ g/mol}$ ergibt sich $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1759 \text{ g}$,
 das sind $100\% \cdot 1759/1840 = \mathbf{95,6\%}$
- c) 1 L der gelieferten konz. Schwefelsäure enthält 1759 g H_2SO_4 (17,93 mol) und 81 g Wasser (4,50 mol)

$$x = \frac{17,93}{17,93 + 4,50} = \mathbf{0,799}$$
 (geringe Abweichungen durch Runden an verschiedenen Stellen)

Lösung Aufgabe 1-2

- a) Vorteile:
- Geringe Dichte, gut geeignet im Fahrzeugbau, da Legierungen fast die Festigkeit von Stahl erreichen,
 - korrosionsbeständig,
 - niedriger Schmelzpunkt, weich, gut verformbar, leicht zu dünnen Folien für Verpackungen auswalzbar,
 - gute elektrische Leitfähigkeit (2/3 der von Kupfer),
 - große Verbrennungswärme, Verwendung in Sprengstoffen und Feuerwerkskörpern.

Nachteile:

- Großer Energieverbrauch bei der Herstellung,
- sehr sorgfältige Abgasreinigung nötig, da sonst Fluorwasserstoff und geringe Anteile staubförmiger Fluoride in die Umwelt entweichen und Schäden anrichten.

Ungefährer Anteil von Al_2O_3 in Bauxit: 50 - 75 Massen %.

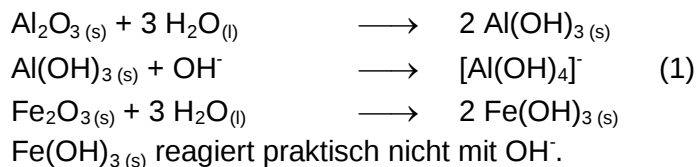
Hauptförderländer: Australien, Guinea, Jamaika, Brasilien, dazu Vorkommen in Frankreich, Ungarn, USA, Guayana, Nordchina.

Es wurde nach dem ersten Fundort, Le Baux (Südfrankreich), benannt.

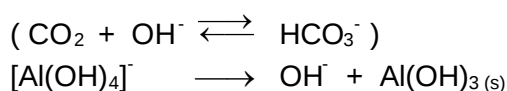
- b) Die Reinigung besteht im Prinzip darin, amphoterer $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Unterschied zu basischem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in Lauge zu lösen.

Lösungen 1. Runde

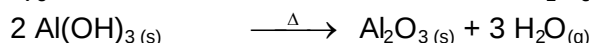
Aluminiumoxid und Eisenoxid werden mit 35% iger Natronlauge bei 170 bis 180°C unter Druck umgesetzt. Dabei entsteht ein löslicher Aluminiumkomplex und schwer lösliches Eisenhydroxid:



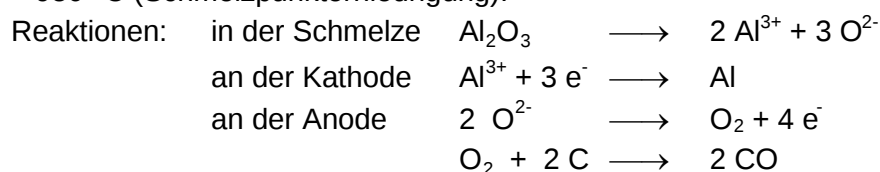
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ wird als Rotschlamm abfiltriert. Die Lösung wird dann verdünnt und mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Impfkristallen versetzt. Durch die Verdünnung wird das Gleichgewicht (1) nach links verschoben. Mitunter wird der Effekt durch Einleiten von CO_2 unterstützt:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ wird dann durch starkes Erhitzen in Al_2O_3 überführt:



- c) Kryolith (Na_3AlF_6) hat einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt ($\sim 1000^\circ\text{C}$) als Aluminiumoxid ($\sim 2050^\circ\text{C}$). Aus praktischen Gründen wird die Elektrolyse in einer Lösung von Al_2O_3 in flüssigem Kryolith ausgeführt. Der Schmelzpunkt der Lösung liegt dann bei $\sim 950^\circ\text{C}$ (Schmelzpunktniedrigung).



(neben CO entstehen in wesentlich kleineren Mengen auf CO_2 , COF_2 , C_2F_4 u.a.)

- d) Arbeit = Leistung · Zeit, $W = P \cdot t$ mit $P = U \cdot I$

$$W = U \cdot I \cdot t \quad W = U \cdot Q \quad \text{mit } Q = n \cdot z \cdot F$$

$$W = U \cdot n \cdot z \cdot F \quad \text{mit } U = 5 \text{ V } n = (10^6/26,98) \text{ mol} \cdot z = 3 \quad F = 96485 \text{ As/mol}$$

$$W = 5 \cdot 10^6/26,98 \cdot 3 \cdot 96485 \text{ As} = 5,364 \cdot 10^{10} \text{ As} \quad W \approx 14900 \text{ kWh}$$

$$\text{Stromausbeute} = 95 \% \quad \Rightarrow \quad W_{(\text{für } 1 \text{ t Al})} \approx \mathbf{15700 \text{ kWh}}$$

1 t Bauxit enthält 600 kg Al_2O_3 . Das sind $0,6 \cdot 10^6/101,96$ mol Al_2O_3 , aus denen sich $1,2/101,96 \cdot 26,98$ t Aluminium = 0,318 t Aluminium herstellen lassen.

$$\Rightarrow \quad m_{(\text{für } 1 \text{ t Al})} = 0,318^{-1} \text{ t} \approx \mathbf{3 \text{ t Bauxit.}} \quad (\text{In der Literatur werden oft 4 t angegeben.})$$

Für 1 mol Al werden 1,5 mol C benötigt.

$$(10^6/26,98) \text{ mol Al benötigen } (1,5 \cdot 10^6/26,98) \text{ mol C, } m_{(\text{für } 1 \text{ t Al})} \approx \mathbf{670 \text{ kg Graphit}}$$

- e) $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$

$$\Delta_R H = [4 \cdot 48 + 3 \cdot 38 - 2 \cdot (-1610)] \text{ kJ/mol} = 3526 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_R S = [4 \cdot 78 + 3 \cdot 238 - 2 \cdot 98] \text{ J/(Kmol)} = 830 \text{ J/(Kmol)}$$

Lösungen 1.Runde

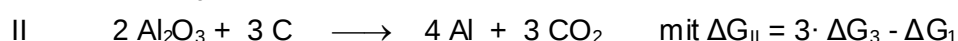
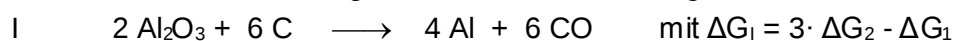
$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad \Delta_R G = (3526 - 1243 \cdot 0,830) \text{ kJ/mol} = 2494,31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E = - \Delta_R G / (z \cdot F) \quad \Delta E = - 2494,31 \cdot 10^3 / (12 \cdot 96485) \text{ V}$$

Elektrolysespannung = 2,15 V

f) Wegen des stark negativen Standardpotentials von Aluminium [$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$] bildet sich an der Kathode nicht Aluminium sondern Wasserstoff.

g) Es kommen die beiden folgenden Reaktionen in Frage



Damit $\Delta G_{\text{I}} < 0$ wird, muss gelten

$$3 \cdot (-221,06 - 0,17872 \cdot T_{\text{I}}/K) \text{ kJ/mol} - (-3351,4 + 0,6264 \cdot T_{\text{I}}/K) \text{ kJ/mol} < 0$$

$$\Leftrightarrow 2688,22 < 1,16256 \cdot T_{\text{I}} \quad T_{\text{I}} > 2313 \text{ K}$$

Damit $\Delta G_{\text{II}} < 0$ wird, muss gelten

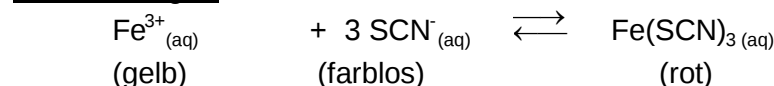
$$3 \cdot (-393,51 - 0,00286 \cdot T_{\text{II}}/K) \text{ kJmol}^{-1} - (-3351,4 + 0,6264 \cdot T_{\text{II}}/K) \text{ kJ/mol} < 0$$

$$\Leftrightarrow 2170,87 < 0,63498 \cdot T_{\text{II}} \quad T_{\text{II}} > 3419 \text{ K}, \text{ aber bei dieser Temperatur bildet sich in Anwesenheit von Kohlenstoff kein CO}_2.$$

$T > 2313 \text{ K} = 2040^\circ\text{C}$. (Die Darstellung von Al ist aber dennoch nicht möglich, weil sich bei dieser Temperatur Aluminiumcarbid bildet.)

Lösung Aufgabe 1-3

a) Beobachtung 1:



Die rote Farbe stammt von dem löslichen Eisenthiocyanat aber auch von den Komplexen $\text{Fe}[(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ und $\text{Fe}[(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Beobachtung 2:

Für das oben genannte Gleichgewicht existiert eine Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c_{\text{gl}}(\text{Fe}(\text{SCN})_3)}{c_{\text{gl}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot c_{\text{gl}}^3(\text{SCN}^{-})} . \text{ Durch die Verdünnung auf das zehnfache Volumen verringern}$$

sich die Gleichgewichtskonzentrationen c_{gl} auf $c_{\text{gl}}/10$. Dadurch verändert sich

$$\text{der Quotient der Konzentrationen auf } Q = \frac{c_{\text{gl}}(\text{Fe}(\text{SCN})_3)/10}{[c_{\text{gl}}(\text{Fe}^{3+})/10] \cdot [c_{\text{gl}}^3(\text{SCN}^{-})/10^3]} = K \cdot 1000.$$

Es liegt kein Gleichgewicht mehr vor. Es stellt sich dadurch wieder ein, dass der Zähler von Q durch den Zerfall von $\text{Fe}(\text{SCN})_{3(\text{aq})}$ kleiner und der Nenner dadurch größer wird. Die rotbraune oder je nach Konzentration bräunliche Farbe einer Fe^{3+} - Lösung tritt wieder auf.

Beobachtungen 3 und 4:

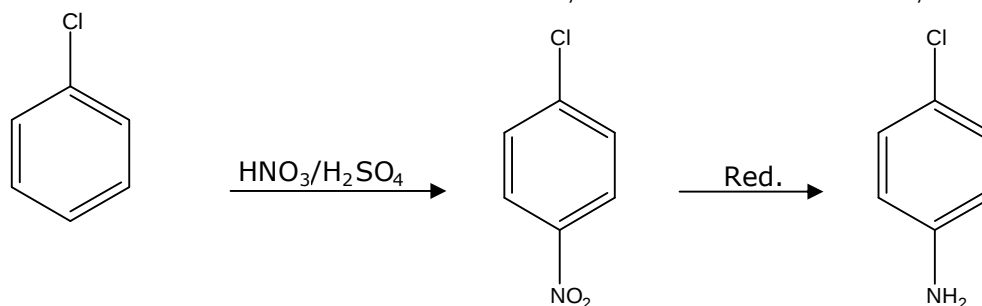
Durch Zugabe fester Edukte wird nur die Konzentration des betreffenden Edukts erhöht und es bildet sich wieder mehr Produkt, die rote Farbe der $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ - Lösung tritt wieder auf.

- b) Beobachtung 2 ließe sich unter Umständen auch durch einen reinen Verdünnungseffekt erklären. Die Beobachtungen 3 und 4 machen diese Deutung unwahrscheinlicher

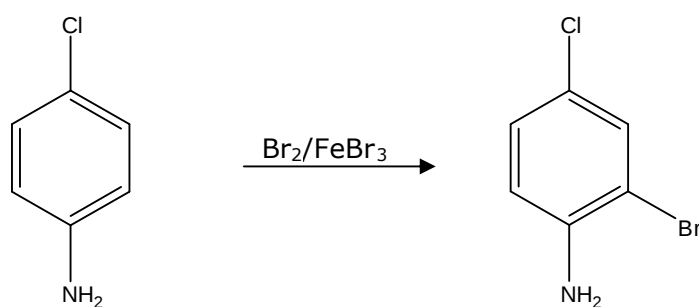
Lösung Aufgabe 1-4

Substituenten erster Ordnung (z.B. $-\text{Cl}$) dirigieren in o- und p-Stellung und in Spuren in m-Stellung.

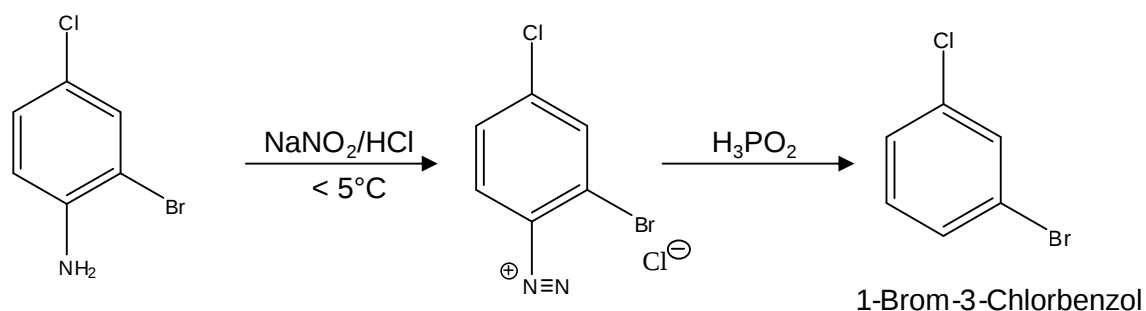
Deshalb wird zunächst ein zusätzlicher Substituent erster Ordnung in para-Stellung eingeführt. Dabei wählt man einen Substituenten, der stark aktivierend wirkt, z.B. NH_2 :



Dann wird Brom mit hoher Ausbeute in ortho-Stellung zum zusätzlichen Substituenten eingeführt:

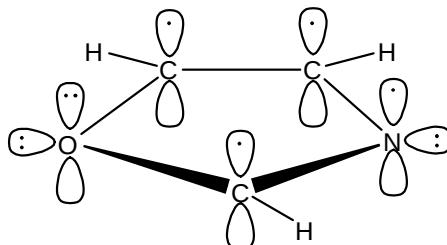


Schließlich entfernt man den zusätzlich eingeführten Substituenten, z.B.



Lösung Aufgabe 1-5

a) Oxazol ist ein aromatisches Ringsystem:



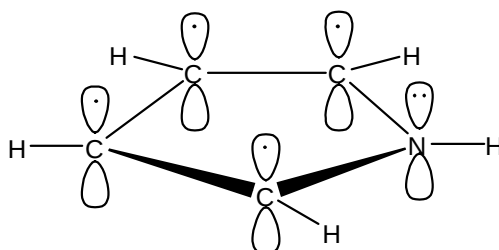
Jeweils ein Elektron liefern die drei C-Atome zum π -System, ein weiteres das N-Atom und zwei das O-Atom. Damit ergeben sich 6 π -Elektronen.

Zusätzlich enthalten das N-Atom und das O-Atom jeweils ein freies Elektronenpaar in einem sp²-Orbital, das in der Ringebene liegt und nicht am π -Elektronensystem beteiligt ist.

Die folgenden Kriterien sind damit für die Aromatizität gegeben:

- Cyclisch,
- planar
- delokalisiertes π -Elektronensystem
- $4n + 2$ – Regel (Hückel-Regel).

b) π -Elektronensystem von Pyrrol:



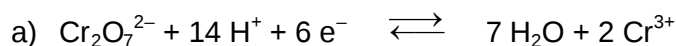
Im Pyrrol ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms ein Teil des π -Elektronensystems. Bei Anlagerung eines Protons an dieses freie Elektronenpaar geht die Aromatizität des Pyrrols verloren.

Im Gegensatz dazu verfügt Oxazol am N über ein freies Elektronenpaar, das nicht am π -System beteiligt ist. Die Anlagerung eines Protons geht deshalb nicht mit dem Verlust der Aromatizität einher.

Das N-Atom im Oxazol ist deshalb stärker basisch.

Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1



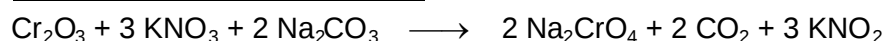
Das Potential der angegebenen Chrom(III)/Dichromat-Lösung bei $\text{pH} = 7$ berechnet sich mit Hilfe der Nernstschen Gleichung:

$$E = 1,38 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})^2} \quad E = 1,38 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln (10^{-7})^{14}$$

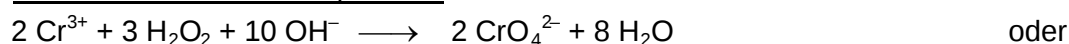
$$E = 0,414 \text{ V}$$

Damit reicht die Oxidationskraft von Dichromat nicht aus, um aus einer neutralen iodidhaltigen Lösung elementares Iod freizusetzen.

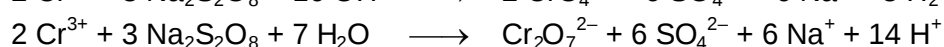
b) Reaktion mit Kaliumnitrat/Soda:



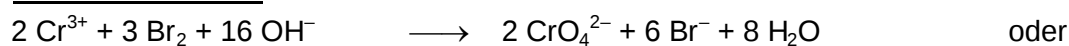
Reaktion mit Wasserstoffperoxid:



Reaktion mit Natriumperoxodisulfat:



Reaktion mit Brom:



Kaliumnitrat dient als Oxidationsmittel, Natriumcarbonat wird zugesetzt, um den Schmelzpunkt der Mischung zu erniedrigen (Bildung eines Eutektikums)

- c) Die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) ist vom pH-Wert abhängig. Es muss deshalb ein pH-Wert gefunden werden, bei dem das Potential ($\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) kleiner wird als das Standardpotential des Systems ($\text{Br}^-|\text{Br}_2$).

$$1,065 > 1,38 + \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \cdot \ln c(\text{H}^+)^{14} \quad \Leftrightarrow \quad -73,60 > \ln c(\text{H}^+)^{14}$$

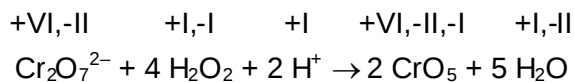
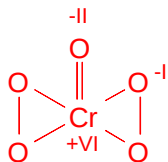
$${}^{14}\sqrt{e^{-73,60}} = 5,21 \cdot 10^{-3} > c(\text{H}^+) \quad 2,28 < \text{pH}$$

Bei $\text{pH} > 2,28$ ist Brom in der Lage, Chrom(III) zu oxidieren.

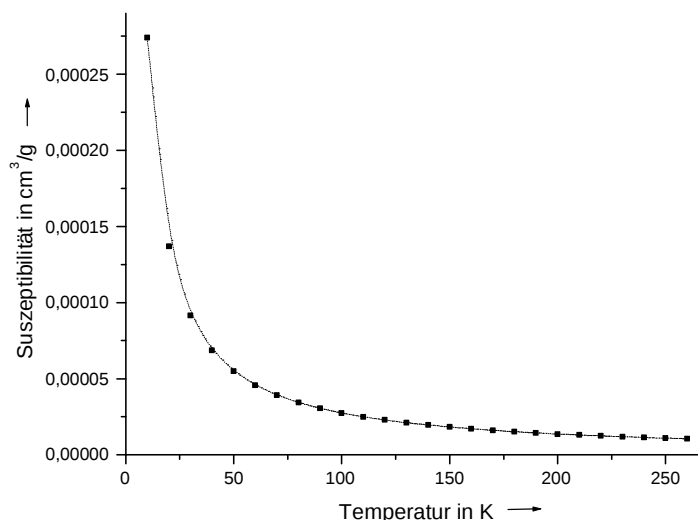
- d) Wasserstoffperoxid oxidiert auch die Halogenide. Es würde sich elementares Brom oder Iod bilden. Beide färben die Lösung ebenfalls und würden so den Chromat-Nachweis erschweren.

Mangan(II) wird durch Brom zu intensiv violett gefärbtem Permanganat oxidiert. Diese intensive Färbung erschwert oder verhindert (abhängig von der Menge der anwesenden Mangan(II)-Ionen) das Erkennen der charakteristischen Chromat-Färbung.

- e) Die Oxidationsstufen ändern sich nicht, es findet keine Reduktion und keine Oxidation statt. H_2O_2 lagert sich als Peroxid-Dianions an das Chrom-Zentrum an.



- f) Abhängigkeit der magnet. Suszeptibilität eines Chrom-Komplexes von der Temperatur



- g) $C = T \cdot \chi$ Durch Einsetzen verschiedener Paare der gegebenen Wertetabelle ergibt sich als Mittelwert **$C = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ K g}^{-1}$**

h)
$$\mu = \frac{\sqrt{3 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,00274 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 364,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{Oersted}^{-1}}$$

$\mu = 2,83$

(Nach der gegebenen Definition ist μ eine Zahl, die Bohrsche Magnetonzahl, die sich auf ein einzelnes Molekül bezieht. Sie ist dimensionslos. Es ist deshalb streng genommen nicht richtig sie als das effektive magnetische Moment zu bezeichnen.)

Das magnetische Moment beträgt 2,83 BM (Bohrsche Magneton)

- i) Vergleicht man den Wert $\mu = 2,83$ mit dem aus der Formel $\mu = \sqrt{n \cdot (n+2)}$ (n = Anzahl der ungepaarten Elektronen), ergibt sich $n = 2$.

2 ungepaarte Elektronen können vorliegen für Cr(IV) (d^2 -System) oder für Cr(II) (d^4 -System) in einem low-spin Komplex.

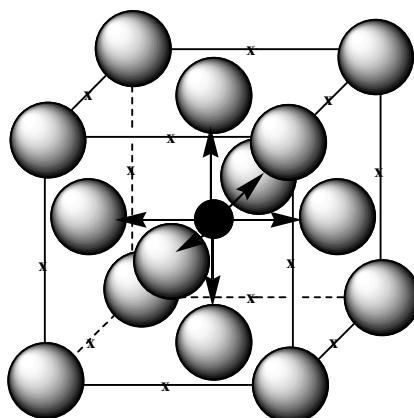
Cr(IV) liegt nicht vor, da es keine reduzierenden Eigenschaften besitzt und außerdem in wässrigen Lösungen nicht stabil ist.

Chrom liegt also im Komplex in der formalen Oxidationsstufe +2 vor.

- j) Mit dem Liganden Ammoniak wechselt der low-spin-Komplex in einen high-spin-Komplex. Man hat vier ungepaarte Elektronen und das zu erwartende rel. magnetische Moment eines spin-only-Komplexes errechnet sich nach $\mu = \sqrt{4 \cdot (4+2)}$, $\mu = 4,90$

Lösung Aufgabe 2-2

a)



Oktaederlücken befinden sich auf allen 12 Kantenmittelpunkten (x) und im Zentrum.

- b) Der Würfel enthält $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ Oxidionen,

$\Rightarrow$ 1 Formeleinheit CoAl_2O_4 pro Würfel.

Es gibt $12 \cdot 1/4 + 1 = 4$ Oktaederlücken für 2 Al^{3+} -Ionen,

das entspricht **50% Besetzung**.

Es gibt 8 Tetraederlücken für 1 Co^{2+} -Ion,

das entspricht **12,5% Besetzung**.

- c) Die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von 912 pm, der CoAl_2O_4 -beinhaltende Würfel eine Kantenlänge von 456 pm.

$$V_{\text{Würfel}} = (4,56 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3.$$

Die darin enthaltenen Teilchen ($\text{Co} + 2 \text{ Al} + 4 \text{ O}$) haben die Masse

$$m = [(58,93 + 2 \cdot 26,98 + 4 \cdot 16,00) / N_A] \text{ g}$$

$$\rho = m/V \quad \rho = \frac{176,89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,56 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} = 3097904 \text{ g/m}^3 \quad \rho = 3,1 \text{ g/cm}^3$$

- d) $r(\text{M}^{2+})$ = Umkreisradius des Tetraeders - Radius des Oxidions.

$$4 \cdot r(\text{O}^{2-}) = \text{Länge einer Flächendiagonalen} = 456 \cdot \sqrt{2} \text{ pm}$$

$$r(\text{O}^{2-}) = 114 \cdot \sqrt{2} \text{ pm} = 161,22 \text{ pm}$$

$$\text{Kantenlänge des Tetraeders } a = 2 \cdot r(\text{O}^{2-}) = 322,44 \text{ pm}$$

$$\text{Umkreisradius des Tetraeders } r = a \cdot \sqrt{6} / 4 = 197,45 \text{ pm}$$

$$r(\text{M}^{2+}) = r - r(\text{O}^{2-})$$

$$r(\text{M}^{2+}) = 36,23 \text{ pm}$$

$$r(\text{M}^{3+}) = [\text{Kantenlänge des Würfels} - 2 \cdot r(\text{O}^{2-})] / 2$$

$$r(\text{M}^{3+}) = [456 \text{ pm} - 322,44 \text{ pm}] / 2$$

$$r(\text{M}^{3+}) = 66,78 \text{ pm}$$

- e) $\text{Sn(II)Co(III)}_2\text{O}_4$ und $\text{Sn(IV)Co(II)}_2\text{O}_4$

Lösungen 2.Runde

(In $\text{Sn(0)Co(IV)}_2\text{O}_4$ liegt eine besonders ungünstige Oxidationsstufe für Co vor, daher ist diese Möglichkeit unwahrscheinlich)

- f) $\text{Sn(II)Co(III)}_2\text{O}_4$: Sn: 0 ungepaarte Elektronen
 Co: 0 ungepaarte Elektronen im Fall low-spin-Oktaeder,
 4 ungepaarte Elektronen im Fall high-spin-Oktaeder,
 2 ungepaarte Elektronen im Fall low-spin-Tetraeder,
 4 ungepaarte Elektronen im Fall high-spin-Tetraeder,
 möglich also: 0, (6,) 8
 (6 fällt heraus, da bei gleichen Liganden die Oktaederaufspaltung immer viel größer ist als die Tetraederaufspaltung und daher die Koexistenz von high-spin-Oktaeder und low-spin-Tetraeder bei gleichen Liganden nicht möglich ist. Somit existiert der Zweifelsfall 6, der bei beiden Varianten denkbar wäre, hier doch nicht.)
- $\text{Sn(IV)Co(II)}_2\text{O}_4$: Sn: 0 ungepaarte Elektronen
 Co: 1 ungepaartes Elektron im Fall low-spin-Oktaeder,
 3 ungepaarte Elektronen im Fall high-spin-Oktaeder,
 3 ungepaarte Elektronen im Fall Tetraeder (hier wird nicht zwischen high- und low-spin unterschieden, da die Anzahl ungepaarter Elektronen gleich ist)
 möglich also: 2, 4, 6

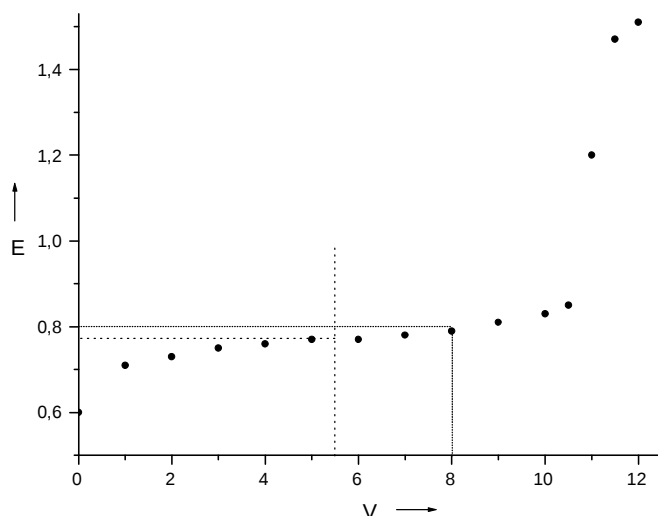
- g) 43,9 % O: $43,9 / 16 = 2,74375$
 18,5 % Al: $18,5 / 26,98 = 0,68569$ 37,6 % Rest
 $\Rightarrow n(\text{Al}) : n(\text{O}) = 1 : 4$ Verbindung $\text{MM}'\text{AlO}_4$
 37,6 % M + M' Für die Summe der Atommassen von M und M' ergibt sich
 $18,5 / 26,98 = 37,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / x$ $x = 54,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

M	M'	Σ	
M (27,41) =	M' (27,41)	54,84	keine Lösung für M = M'
Li (6,94)	Ti (47,88)	54,82	mögliche Lösung
Be (9,01)	Sc (44,96)	53,97	zu starke Abweichung, keine Lösung
Na (22,99)	S (32,07)	55,06	Schwefel ist kein Metall, keine Lösung
Mg (24,31)	P (30,97)	55,28	Phosphor ist kein Metall, keine Lösung
Al (26,98)	Si (28,09)	55,07	kommt nicht im Frage, da der Al-Gehalt nicht mehr stimmen würde.



- h) Das entscheidende Hilfsmittel ist die Nernstsche Gleichung: $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$.

Lösungen 2.Runde



Aus der Zeichnung erkennt man, dass der Äquivalenzpunkt der Titration bei $V = 11$ liegt. Bei $V = 5,5$ ist dann $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$ und damit $E = E^\circ$. $\Rightarrow E^\circ = 0,77 \text{ V}$

Von den angegebenen Möglichkeiten kommt wegen $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ nur **Fe^{2+}** in Frage.

Ist $\ln(c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}) = 1$, d.h. $c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}} = e$, lässt sich n berechnen:

$$c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}} = V / (11 \text{ mL} - V) \quad V = e \cdot (11 \text{ mL} - V) \quad V = 8,04 \text{ mL} \approx 8 \text{ mL}$$

$$E(V=8 \text{ mL}) = 0,79 \text{ V}$$

$$0,79 \text{ V} = 0,77 \text{ V} + (8,314 \cdot 298 \text{ Jmol}^{-1}) / (n \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \Rightarrow \quad n = 1,28$$

Da n ganzzahlig ist

$$\mathbf{n = 1}$$

Lösung Aufgabe 2-3

- a) Der Gesamtdruck hängt von der Lage des Gleichgewichts ab. Zuerst muss also die Gleichgewichtskonstante berechnet werden.

$$\begin{aligned} 2 \text{ NO}_2 &\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 & \Delta H &= (9160 - 2 \cdot 33200) \text{ Jmol}^{-1} &= -57240 \text{ Jmol}^{-1} \\ & & \Delta S &= (304,3 - 2 \cdot 240,1) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} &= -175,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ & & \Delta G &= (-57240 + 300 \cdot 175,9) \text{ Jmol}^{-1} &= -4470 \text{ kJmol}^{-1} \\ & & \ln K &= -\Delta G/RT & \ln K = 4470 / (8,314 \cdot 300) & K = 6,00 \end{aligned}$$

Das auf diese Weise berechnete K ist dimensionslos und steht für den Term

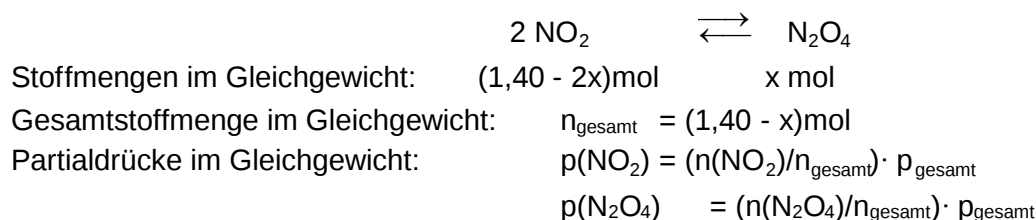
$$K = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p_{\text{standard}}}{p^2(\text{NO}_2)/p_{\text{standard}}^2}$$

$$\Rightarrow K_p = K/p_{\text{standard}} \quad K_p = 6,00 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

(Vielen außerhalb der Physikalisch-chemischen Institute ist nicht bekannt, dass der Standarddruck seit langem von der IUPAC mit $1,0000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ festgelegt ist.)

Lösungen 2.Runde

Für die Berechnung des Gleichgewichts kann man von einem beliebigen Anfangszustand der Mischung von NO_2 und N_2O_4 ausgehen, z.B. kann man sich vorstellen, zuerst liege nur NO_2 vor: $n(\text{NO}_2) = 64,4\text{g}/46,0\text{ g mol}^{-1} = 1,40\text{ mol}$



$$K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)}$$

$$6,00 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} = \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot n_{\text{gesamt}}}{n^2(\text{NO}_2) \cdot p_{\text{gesamt}}} \quad \text{und} \quad p_{\text{gesamt}} = n_{\text{gesamt}} \cdot R \cdot T / V$$

$$6,00 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (1,40 - x)}{(1,40 - 2x)^2} \cdot \frac{15 \cdot 10^{-3}}{(1,40 - x) \cdot 8,314 \cdot 300}$$

$$\Rightarrow x^2 + x \cdot \frac{1}{4} \cdot (-5,6 - 15/(18 \cdot 8,314)) + \frac{1}{4} \cdot 1,4^2 = 0$$

$$\Rightarrow x_1 = 0,846 \quad (\text{nicht relevant wegen } 1,40 - 2x < 0) \quad x_2 = 0,579$$

$$\Rightarrow n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,579 \text{ mol} \quad n(\text{NO}_2) = 0,241 \text{ mol} \quad n_{\text{gesamt}} = 0,821 \text{ mol}$$

$$p_{\text{gesamt}} = (0,821 \cdot 8,314 \cdot 300 / 15 \cdot 10^{-3}) \text{ Pa} = 136.516 \text{ Pa} \quad p_{\text{gesamt}} \approx \mathbf{1,37 \text{ bar}}$$

- b) Der Druck verringert sich und damit ändert sich auch die Gleichgewichtslage. Folglich nimmt der Partialdruck nicht in derselben Weise ab wie der Gesamtdruck, die Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung muss ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Abnahme des Gesamtdrucks erfolgt nach derselben Gesetzmäßigkeit wie beim radioaktiven Zerfall: $p_{\text{gesamt}} = p_{0, \text{gesamt}} \cdot e^{-kt}$ mit $k = 0,001 \text{ s}^{-1}$

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_{\text{Produkte}} - \Delta H_{\text{Edukte}} + (C_{p, \text{Produkte}} - C_{p, \text{Edukte}}) \cdot \Delta T \\
 \Delta H &= -57240 \text{ J mol}^{-1} + (77,8 - 2 \cdot 37,2) \cdot 52 \text{ J mol}^{-1} = -57063 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_{\text{Produkte}} - \Delta S_{\text{Edukte}} + (C_{p, \text{Produkte}} - C_{p, \text{Edukte}}) \cdot \ln(T_2/T_1) \\
 \Delta S &= -175,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + (77,8 - 2 \cdot 37,2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln(350/298) = -175,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta G = -57063 \text{ J mol}^{-1} - 350 \text{ K} \cdot (-175,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 4310 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln K = -4310/(8,314 \cdot 350) \quad K = 0,227 \quad K_p = 2,27 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)} \quad \text{und} \quad p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) = p_{\text{gesamt}} \quad \text{mit} \quad p_{\text{gesamt}} = p_{0, \text{gesamt}} \cdot e^{-0,001/\text{s} \cdot t}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) = p_{0, \text{gesamt}} \cdot e^{-0,001/\text{s} \cdot t}$$

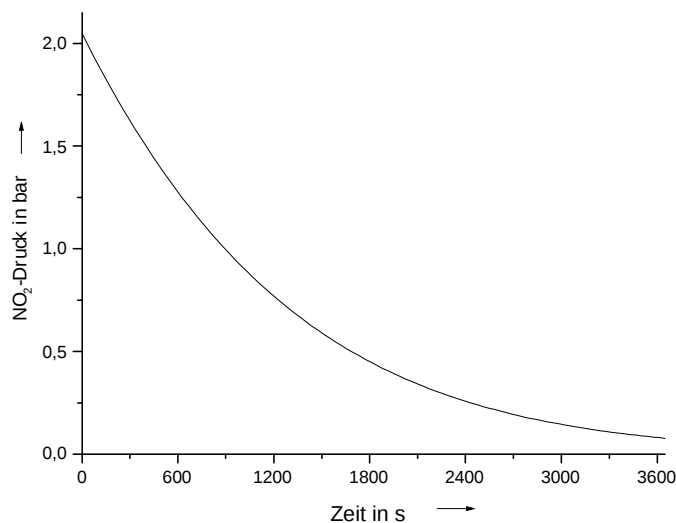
$$K_p = \frac{3,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t} - p(\text{NO}_2)}{p^2(\text{NO}_2)}$$

Lösungen 2.Runde

$$p^2(\text{NO}_2) + p(\text{NO}_2) \cdot K_p^{-1} - (3,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-0,001/s \cdot t}) \cdot K_p^{-1} = 0$$

$$p(\text{NO}_2) = -\frac{1}{2 \cdot K_p} + \sqrt{\frac{1}{4 \cdot K_p^2} + \frac{3,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}{K_p}} \quad \text{oder}$$

$$p(\text{NO}_2) = [-220 \cdot 10^3 + \sqrt{4,85 \cdot 10^{10} + 1,32 \cdot 10^{11} \cdot e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}] \text{ Pa} \quad (0)$$



c) Molenbruch $x = p(\text{NO}_2) / p_{\text{gesamt}}$

$$(1) \quad x = \left(-\frac{1}{2 \cdot K_p} + \sqrt{\frac{1}{4 \cdot K_p^2} + \frac{3,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}{K_p}} \right) / (3,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-0,001/s \cdot t})$$

oder hier $K_p = 2,27 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ eingesetzt und auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$(2) \quad x = \frac{-0,734 + \sqrt{0,539 + 1,47 \cdot e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}}{e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}$$

(Die Funktion (1) reagiert sehr sensibel auf Rundungen. Die Graphen von (1) und (2) unterscheiden sich im verlangten Zeitbereich kaum, aber schon bei $t > 4000 \text{ s}$ steigt der Graph von (2) über den Wert 1, was für den Molenbruch nicht zutreffen kann.

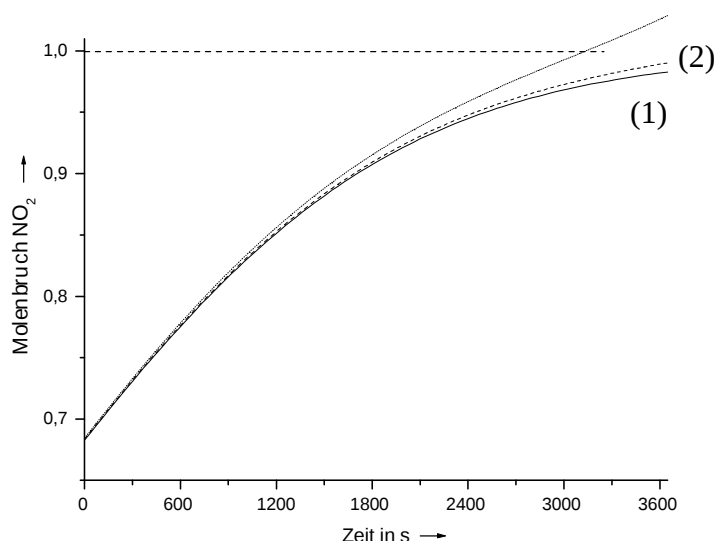
Benutzt man zur Aufstellung der Molenbruchfunktion die Gleichung (0) aus b), ergibt sich eine ähnliche Gleichung wie (2):

$$(3) \quad x = \frac{-0,733 + \sqrt{0,539 + 1,47 \cdot e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}}{e^{-0,001 \text{ s}^{-1} \cdot t}}$$

Hier kann man schon am Kurvenverlauf sehen, dass etwas nicht stimmen kann.)

(3)

Lösungen 2.Runde



- d) Durch die Abnahme des Gesamtdruckes sinkt natürlich auch der Partialdruck von NO_2 entsprechend der Kurve in b). Da aber der Gesamtdruck sinkt, verschiebt sich das Gleichgewicht hin zu der Seite mit größerer Teilchenzahl (Prinzip von Le Chatelier), die NO_2 -Bildung wird bevorzugt. Dadurch steigt der Molenbruch von NO_2 entsprechend der Kurve in c).

Lösung Aufgabe 2-4

- a) Verbindung **D** ist ein reiner Kohlenwasserstoff. Da im ^1H -NMR Spektrum ausschließlich Signale im Bereich zwischen 7 ppm und 8,5 ppm zu finden sind, handelt es sich um einen Aromaten.

Die Verhältnisformel von **D** beträgt $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 5:4$

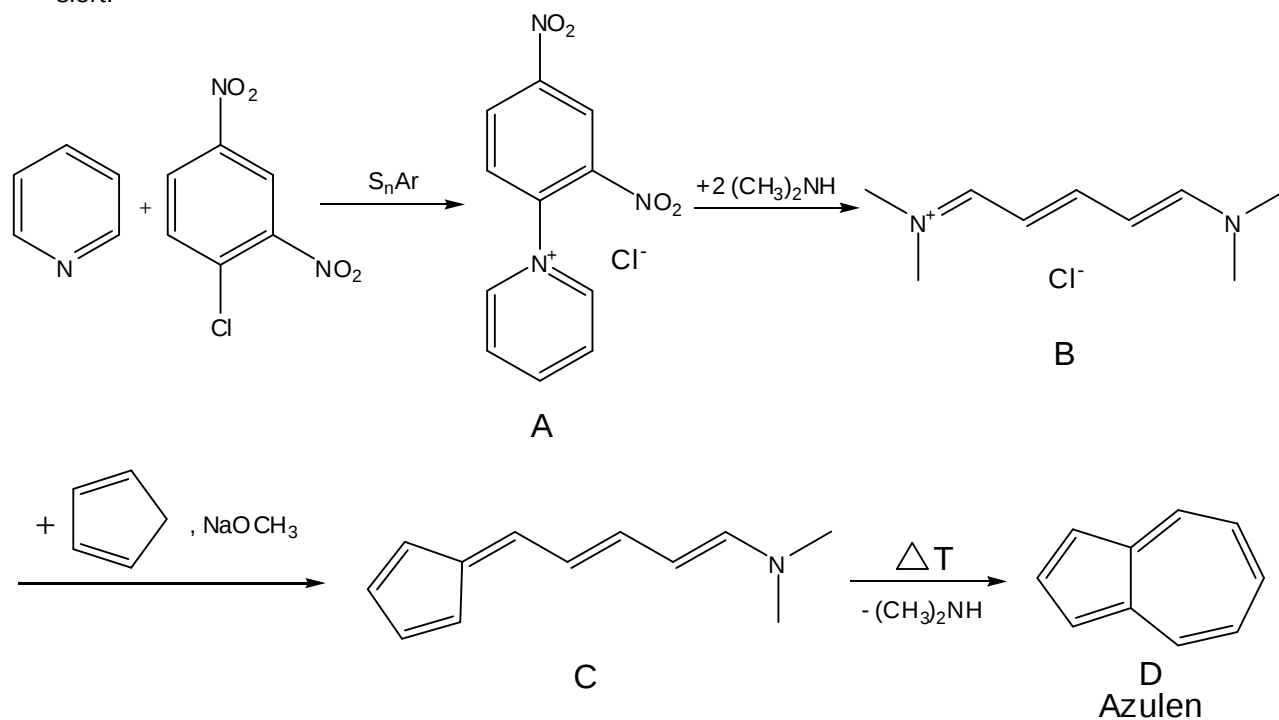
- b) Entsprechend dem NMR-Spektrum sind mindestens fünf verschiedenen Sorten von H-Atomen vorhanden. Die Summenformel für **D** ist deshalb wahrscheinlich C_{10}H_8 . Auf Grund der möglichen Summenformel (C_{10}H_8) kommen zwei Verbindungen in Betracht, Naphthalin und Azulen. Naphthalin scheidet anhand des Spektrums und der genannten Eigenschaften (Dipolmoment, blaue Farbe) aus. Somit dürfte es sich um Azulen handeln. Dies wird durch die beschriebene klassische Hafner-Synthese bestätigt.

Erläuterung zum Schema auf der nächsten Seite:

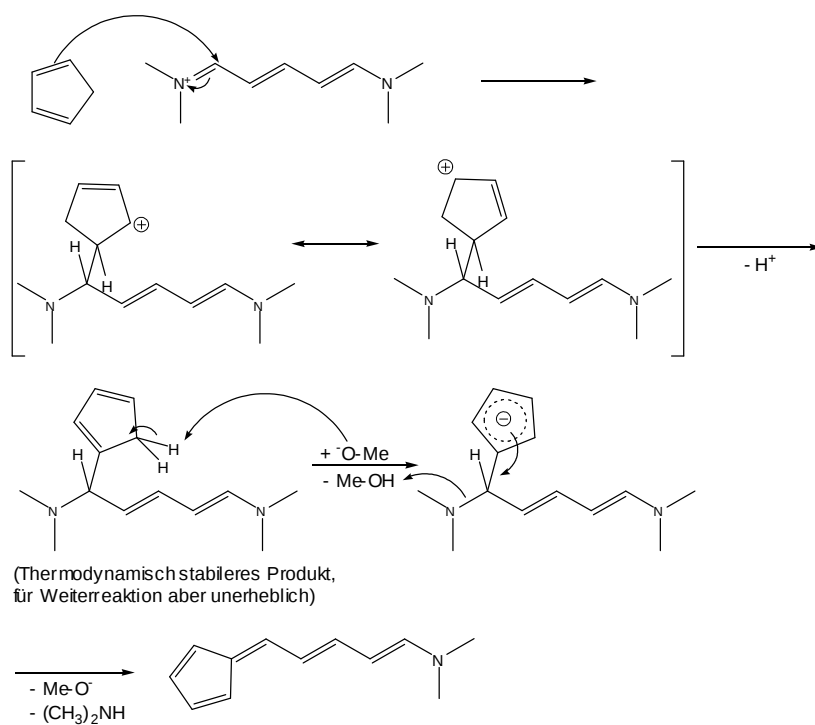
Das Pyridin dient hierbei letztendlich als C5-Baustein, der mit Cyclopentadien zum Azulen kondensiert wird. Im ersten Schritt wird das Pyridin durch Umsetzung mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol in ein aktiviertes Pyridiniumsalz überführt (nucleophile Substitution am elektronenarmen Chloraromaten). Hierdurch wird das Pyridinsystem für eine nucleophile Ringöffnung durch Aminbasen (hier Dimethylamin) aktiviert. Zuerst entsteht die Schiff'-sche Base **B** des sogenannten Zincke-

Lösungen 2. Runde

Aldehyds. Diese kondensiert unter basischen Bedingungen mit Cyclopentadien zum Fulven **C**, das dann beim Erhitzen intramolekular unter Abspaltung von Dimthylamin zum Azulen **D** cyclisiert.



c)



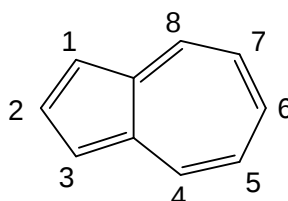
Erläuterung

Lösungen 2. Runde

Die Umsetzung der Schiff'schen Base **B** mit Cyclopentadien kann man analog einer Art Mannich-Reaktion beschreiben als Addition des Iminiumsalzes an die Doppelbindung des Cyclopentadiens. Das gebildete Zwischenprodukt spaltet dann unter Einwirkung von Natriummethanolat in einer E1cb-Reaktion Dimethylamin ab, wobei man das Fulven **C** als Produkt erhält.

Analog lässt sich die Reaktion als Angriff des deprotonierten Cyclopentadienid-Anions auf das Iminiumion (= Analog einer Carbonylverbindung) formulieren. Erneute Deprotonierung des Cyclopentadiens im Additionsprodukt führt dann wie oben im letzten Schritt gezeigt in einer E1cb-Eliminierung zum Fulven **C**. (Entsprechend für diesen Weg gleichfalls bis 4 Pkt.)

d) Bezifferung von Azulen:

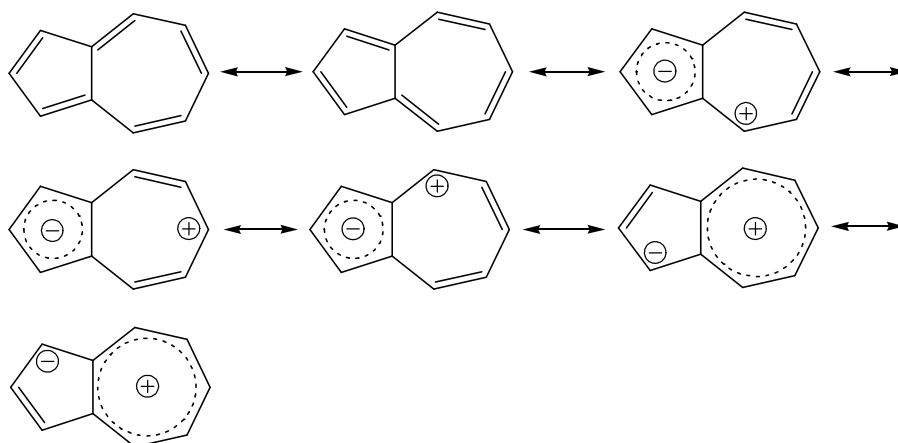


Dublett hervorgerufen durch ein H-Atom an einem C-Atom, an dessen benachbarten C-Atomen ein weiteres H-Atom gebunden ist, mit dem es koppelt.

Triplett hervorgerufen durch ein H-Atom an einem C-Atom, an dessen benachbarten C-Atomen genau zwei weitere H-Atome gebunden sind, wobei beide benachbarten H-Atome mit dem ersten koppeln.

Für Triplets kommen die H-Atome an den C-Atomen 2, 5, 6 und 7 in Frage

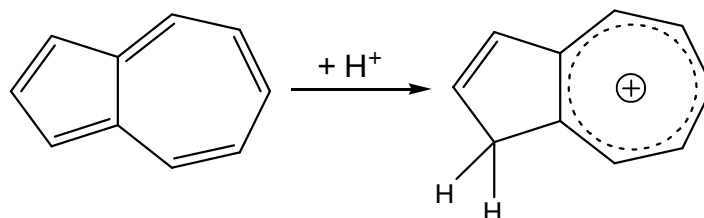
e)



Diese Resonanzstrukturen des Azulens erklären die blaue Farbe, die Aromatizität und das für einen reinen Kohlenwasserstoff ungewöhnlich hohe Dipolmoment (dabei stellen die gestrichelten Ringe immer ein 6π -Elektronensystem dar).

*Relativ zu in Wasser löslichen Verbindungen ist das Dipolmoment von **D** natürlich klein, weshalb Azulen selbst auch wasserunlöslich ist. In starken Säuren wird das Molekül je-*

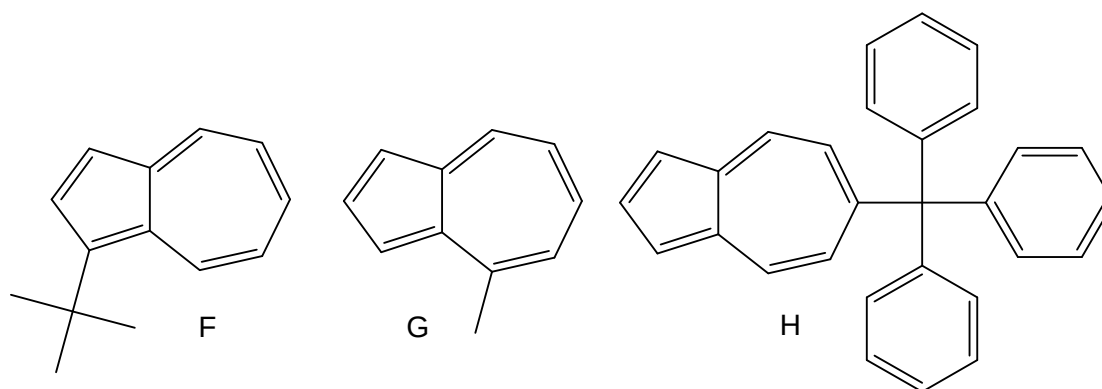
doch relativ leicht protoniert, weil dabei nicht das gesamte aromatische System zerstört wird (es bleibt ein aromatisches 6π -Elektronensystem erhalten!) und die positive Ladung sehr gut delokalisiert vorliegt. Diese protonierte Form löst sich als „Salz“ nun gut in Wasser.



f) Struktur von Verbindung **F**:

Erläuterung

Verbindung **F** entsteht in einer elektrophilen Substitution. Hierbei greift das aus der Säure und tert.-Butanol gebildete tert.-Butylkation das Azulen in Position 1 bzw. 3 an (vgl. die beiden letzten oben in e) gezeigten Resonanzstrukturen).

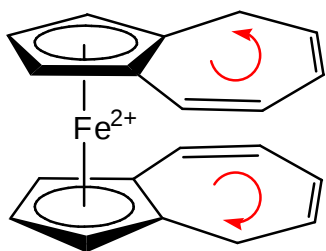


Die Reaktion zu **G** und **H** ist im Ganzen gesehen eine nucleophile Substitution, die formal über einen Additions-Eliminierungs Mechanismus verläuft: Zuerst findet eine Addition des nucleophilen Alkylrestes an das Azulen unter Bildung eines Salzes statt. Die zur Wiederherstellung des Aromaten nun notwendige (formale) Abspaltung eines Hydridions erfolgt über den Umweg der Oxidation (= Abspaltung eines Protons und zweier Elektronen anstelle eines Hydridions).

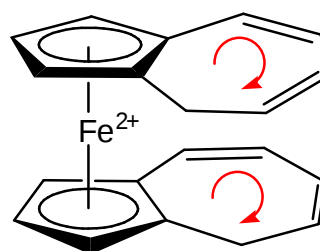
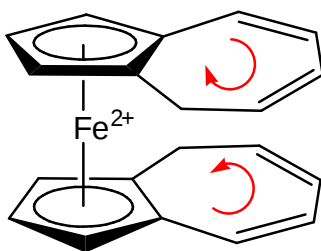
Der nucleophile Angriff sollte in Position 4 (8) bzw 6 stattfinden, wobei der Angriff in Position 4 (8) wahrscheinlicher ist. Bei kleinen einzuführenden Substituenten entsteht somit das an C4 substituierte Produkt.

Verwendet man aber sehr voluminöse Nucleophile wie den Triphenylmethylrest, erfolgt die Substitution auf Grund sterischer Wechselwirkungen (sogenannte peri-Wechselwirkung) zum Fünfring und ganz besonders zum H-Atom an C3 am unreaktiven Atom C6.

g) Verbindung **I**



Enantiomerenpaar



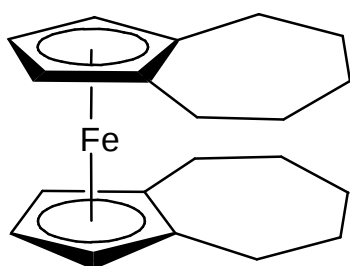
meso-Form

Erläuterung

Der Angriff des Nucleophils (hier Hydrid) erfolgt wie oben erneut an Position 4 (8). (Bei einem Angriff an Position 6 würde auch kein Gemisch von Stereoisomeren gebildet!) Es entsteht ein Cyclopentadienid-Salz, das mit Eisenionen zu einem Ferrocenderivat **I** reagiert.

Von Verbindung **I** existieren je nach Lage der verbleibenden beiden Doppelbindungen im Siebenring 3 Stereoisomere: ein Enantiomerenpaar und eine meso-Verbindung. Die Stereoisomerie resultiert hierbei aus sogenannten stereogenen Ebenen („planare Chiralität“). Beide Cyclopentadienid-Einheiten werden durch das koordinierte Eisenion planar-stereogen (angedeutet durch die „Richtungspfeile“ im Siebenring). Da es sich aber um identische planare Ringsysteme handelt, treten ähnlich wie bei der Weinsäure nicht vier (theoretisch denkbare) Stereoisomere auf sondern wegen der Existenz einer meso-Form nur drei. Wegen der freien Drehbarkeit spielt die relative Lage der Cyclopentadienringe zueinander für diese Betrachtung keine Rolle.

Verbindung **J**



Erläuterung

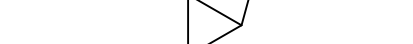
Bei der Hydrierung von **I** wurden pro Molekül 4 Moleküle H_2 addiert, wobei **J** entsteht.

Zu **J** gibt es keine Stereoisomeren (unter Vernachlässigung der relativen Orientierung der Cyclopentadienringe zueinander), da das Cyclopentadienid-Ringsystem nach dem Wegfall der beiden Doppelbindungen symmetrisch ist (der Siebenring besitzt keine „Richtung“ mehr). Es tritt daher keine planare Chiralität mehr auf.

A collection of geometric shapes including lines, a square, and a triangle. The shapes are arranged in a grid-like fashion, with some shapes being more complex than others. The shapes include a horizontal line, a vertical line, a diagonal line, a square, a triangle, and a circle. The shapes are drawn with black outlines on a white background.

- _____

	/		
--	---	--	--



anol

Me = Cadmium

$$n_{\text{gesamt}} = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11}) = 342,34 \text{ g/mol}$$

$$= 1 \text{ g}$$

$m_2 = 0,902 \text{ g (90,2 \%)}$

$m_1 = 0,098 \text{ g (9,8 \%)}$

- Die Probe Wasser in die
entfernt wird.

Lösungen 3.Runde, Klausur 1

Gesamtmasse - Masse des Niederschlags = Masse der gesättigten Lösung.
 230,00 g - 74,90 g = 155,10 g
 x = Masse CaCl_2 y = Masse Wasser jeweils in der gesättigten Lösung
 $x + y = 155,10 \text{ g}$ $74,5/100 = x/y \Rightarrow y = 88,88 \text{ g}$ $x = 66,22 \text{ g}$
 In 150 g befinden sich demnach $66,22 \text{ g} + 37,94 \text{ g} = 104,16 \text{ g}$ CaCl_2 (0,939 mol) und
 $150 \text{ g} - 104,16 \text{ g} = 45,84 \text{ g}$ H_2O (2,54 mol), d.h. $\approx 2,7 \text{ mol H}_2\text{O pro 1 mol CaCl}_2$

Lösung Aufgabe 3-4

- a) $c(\text{Ac}^-) = c_0(\text{HAc}) \cdot \alpha$, $c(\text{Ac}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$ $K_a = \frac{(c_0 \cdot \alpha)^2}{c_0(1-\alpha) \cdot \text{mol/L}}$
- $$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{c_0 \cdot 0,1^2}{0,9 \cdot \text{mol/L}} \quad \mathbf{c_0 = 1,566 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$
- $$c(\text{Ac}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,566 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \mathbf{pH = 3,8}$$
- $$M(\text{HAc}) = 60,04 \text{ g/mol} \quad \mathbf{m(\text{HAc}) = 0,094 \text{ g}}$$
- b) Bei $\text{pH} \approx 12$ liegt das Propionatanion (Pr^-) als einzige Spezies der Propionsäure vor, d.h. alle OH^- -Ionen stammen von der Natronlauge $\Rightarrow \log(c(\text{NaOH})) = -14 + \text{pH} = -1,82$
 $c(\text{NaOH}) = 0,015 \text{ mol/L}$.
 Bis zum 1. Äquivalenzpunkt (15 mL HCl) werden genau diese OH^- -Ionen neutralisiert
 $\Rightarrow c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$ $c(\text{HCl}) = (20 \cdot 0,015 \text{ mol/L})/15 = 0,02 \text{ mol/L}$
 Verbrauch für die Titration von $\text{Pr}^- = 15 \text{ mL HCl}$
 $\Rightarrow c(\text{NaPr in der Ausgangslösung}) = 0,015 \text{ mol/L}$
 mit $M(\text{NaC}_2\text{H}_5\text{COO}) = 96,09 \text{ g/mol}$ $\mathbf{m(\text{NaPr}) = 0,25 \cdot 96,09 \cdot 0,015 \text{ g} = 0,360 \text{ g}}$

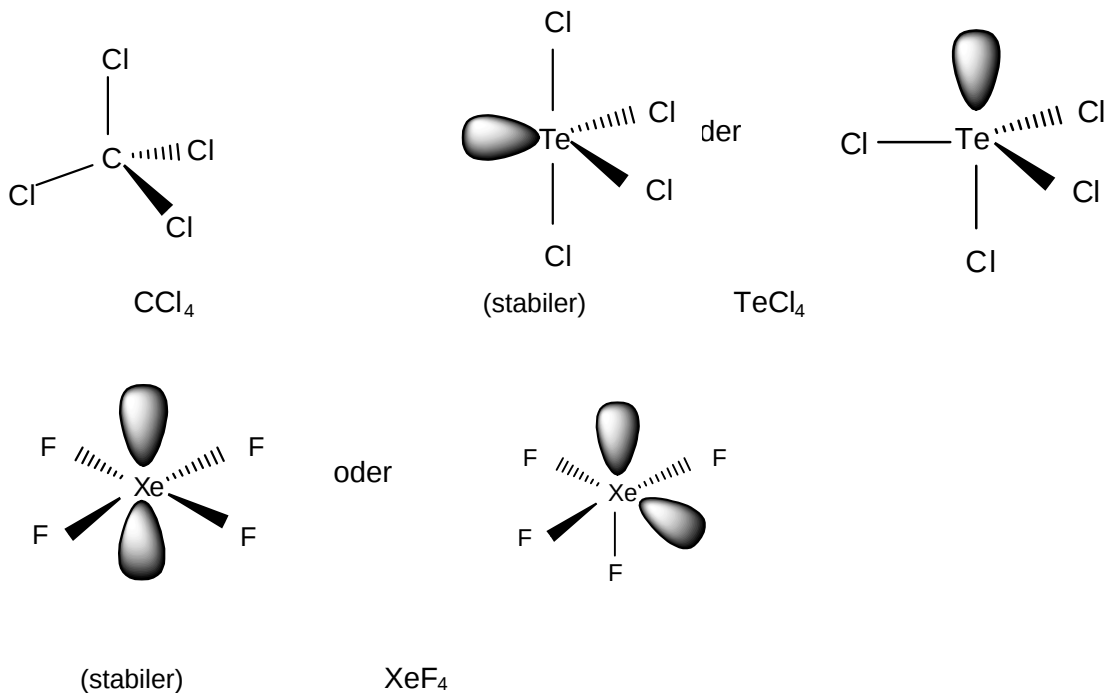
Lösung Aufgabe 3-5

- a) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ $K_p' = \frac{p^2(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(p \cdot \alpha_1)^2 \cdot 0,5 \cdot p \cdot \alpha_1}{p^2 \cdot (1-\alpha_1)^2}$
- $$K_p' = 7,63 \cdot 10^{-21} \cdot p$$
- $$2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$$
- $$K_p'' = \frac{(0,5 \cdot \alpha_2)^2}{(1-\alpha_2)^2} = 3,03 \cdot 10^{-11}$$
- $$4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- $$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot p^2(\text{Cl}_2)}{p(\text{O}_2) \cdot p^4(\text{HCl})} = K_p''^2 / K_p' \quad K_p = 0,12 \cdot p^{-1}$$
- $$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{O}_2) \cdot p^2(\text{H}_2)} \cdot \frac{p^2(\text{H}_2) \cdot p^2(\text{Cl}_2)}{p^4(\text{HCl})} = K_p''^2 / K_p'$$
- $$K = K_p \cdot p_0 \quad \mathbf{K = 0,12 \text{ (da } p = p_0)}$$
- $$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \Delta G = -8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ K} \cdot \ln 0,12 \quad \mathbf{\Delta G = 17,6 \text{ kJmol}^{-1}}$$

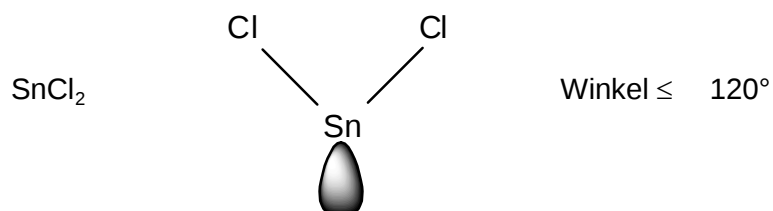
Lösung Aufgabe 3-6

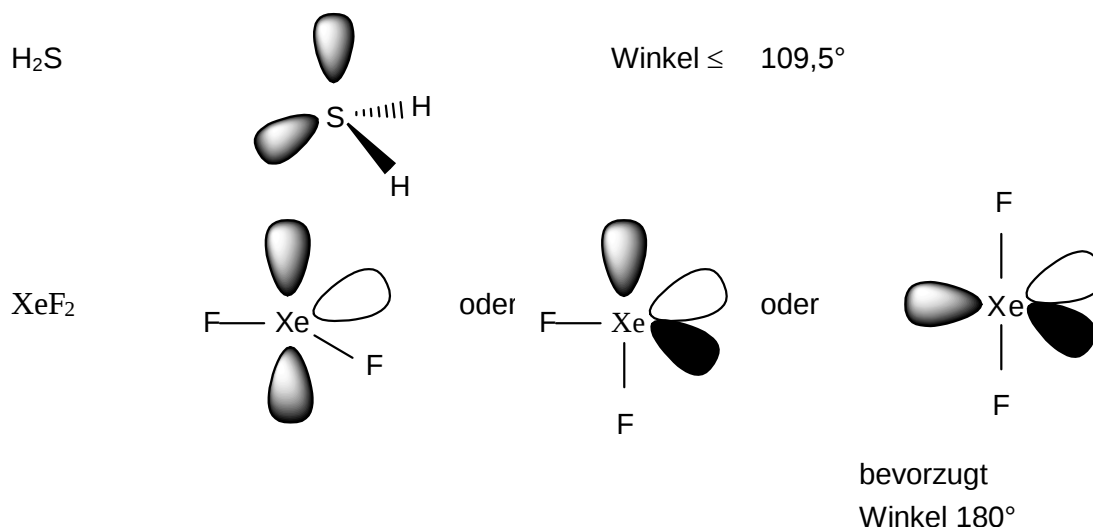
- a) (i) Die Elektronenpaare sind so angeordnet, dass sie den größten Abstand voneinander haben.
- (ii) Ein nichtbindendes Elektronenpaar beansprucht mehr Raum als ein bindendes
- (iii) Die Größe eines bindenden Elektronenpaares
nimmt ab mit steigender Elektronegativität der Liganden,
nimmt ab mit fallender Elektronegativität des Zentralatoms.
- (iv) Die zwei Paare einer Doppelbindung nehmen mehr Platz ein als das Paar einer Einzelbindung.

b)

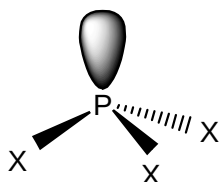


Bei den mit „stabiler“ gekennzeichneten Strukturen stehen freien Elektronenpaaren mehr Raum zur Verfügung.





d)



Maximaler Winkel nach VSEPR: 109,5° (Tetraederwinkel).
Der tatsächliche Winkel ist kleiner. Das freie Elektronen-paar beansprucht mehr Raum und drückt die bindenden nach unten, so dass der Winkel zwischen den Substitu-enten kleiner wird.

Trend $\text{I} \rightarrow \text{F}$:

Grund:

Der Winkel wird kleiner (102°, 101,5°, 100,3°, 97,9°)

Zunehmende Elektronegativität der Substituenten.

Der Raumanspruch der Bindungselektronenpaare am Zentralatom wird kleiner, je stärker sie zum Substituenten gezogen werden. Dadurch kann sich die Raum beanspru-chende Wirkung des freien Elektronenpaares stärker entfalten.

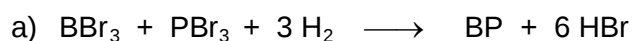
e) NH_3/PH_3 (107°/93,6°)

Wegen der fallenden Elektronegativität von N zu P beansprucht das bindende Paar we-niger Raum am Zentralatom und lässt sich stärker wegschieben.

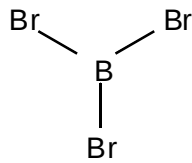
PH_3/PF_3 (93,6°/96,3°)

Obwohl die EN von F größer ist als die von H, wird der Winkel größer. Phosphor hat leere Orbitale, die in Resonanz mit den freien Elektronenpaaren von Fluor treten kön-nen, so dass allen Bindungen teilweise Doppelbindungscharakter zukommt. Da Doppel-bindun-gen einen größeren Raumanspruch haben als Einfachbindungen, können sie durch das freie Elektronenpaar am P nicht so stark weggedrückt werden.

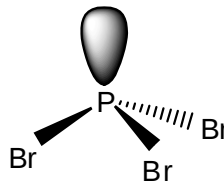
Lösung Aufgabe 3-7



b)



trigonal planar

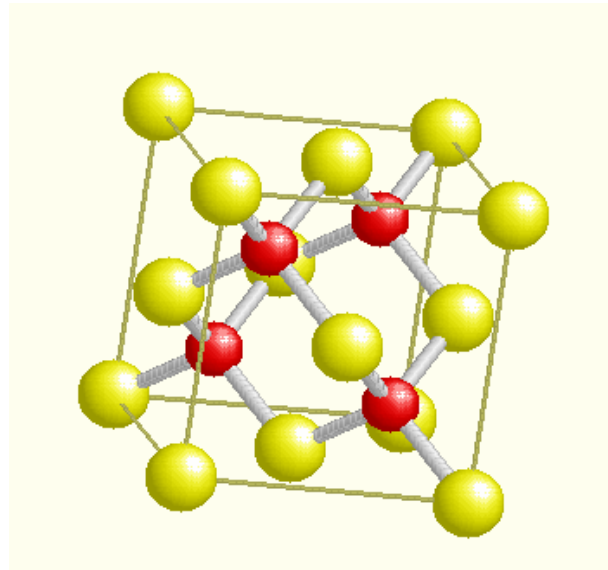


trigonal pyramidal

c)

außen: Bor
innen: Phosphor

(die dicken Linien
innen stellen keine
Bindungen dar, son-
dern verdeutlichen
nur die Tetraeder-
lücken)



d) Eine Elementarzelle enthält 4 BP-Einheiten

$$\rho = m/V \quad m = 4 \cdot M(\text{BP})/N_A \quad V = (4,78 \text{ \AA})^3$$

$$\rho = \frac{4 \cdot 41,78 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,78 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3}$$

$$\rho = 2541 \text{ kg/m}^3$$

e) Die Entfernung B-P entspricht einem Viertel der Raumdiagonalen

$$\text{Abstand B-P} = 4,78 \text{ \AA} \cdot \sqrt{3} / 4 = 2,070 \text{ \AA}$$

oder

Die Entfernung B-P entspricht dem Umkreisradius r_{Umkreis} des Tetraeders, die Grundseite a des Tetraeders der halben Flächendiagonalen der Elementarzelle.

$$a/2 = 4,78 \text{ \AA} \cdot \sqrt{2} / 2 \quad \text{Abstand B-P} = 4,78 \text{ \AA} \cdot \sqrt{3} / 4$$

$$\text{Abstand B-P} = 2,070 \text{ \AA}$$

$$f) U_{\text{Gitter}} = - \frac{3 \cdot 3 \cdot 1638 \cdot 1390}{2,070} \left(1 - \frac{1}{7}\right) \text{ J/mol}$$

$$U_{\text{Gitter}} = -8485 \text{ kJ/mol}$$

$$g) r = k \cdot c(\text{BBr}_3)^n \cdot c(\text{PBr}_3)^m \cdot c(\text{H}_2)^p$$

Aus der Tabelle sind ersichtlich: $n = 1, m = 1, p = 0$

$$r = k \cdot c(\text{BBr}_3) \cdot c(\text{PBr}_3)$$

Reaktionsordnung = 2

$$k_{800} = 4,60 \cdot 10^{-8} / (2,25 \cdot 10^{-6} \cdot 9 \cdot 10^{-6})$$

$$k_{800} = 2272 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$k_{880} = 9679 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\text{h) } k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} \quad \ln(k_{800}/k_{880}) = -E_a/(R \cdot 1073 \text{ K}) + E_a/(R \cdot 1153 \text{ K})$$

$$E_a = R \cdot \ln(k_{800}/k_{880}) / (1/1153 - 1/1073)$$

$$E_a = 186 \text{ kJ/mol}$$

Lösung Aufgabe 3-8

$$\text{a) } n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = (65,2/12,01) : (8,75/1,007) : (26,05/16)$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 5,43 : 8,69 : 1,63 = 3,33 : 5,33 : 1 = 10 : 16 : 3$$

$$M(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3) = 184,13 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow \mathbf{X = C_{10}H_{16}O_3.}$$

Annahme: saure Eigenschaften durch genau eine COOH-Gruppe.

Die Titration zeigt: Stoffmenge der Säuregruppen: $n = 0,237 \text{ mmol}$

$$\Rightarrow M = 184 \text{ g/mol.}$$

Verbindung X enthält eine Säuregruppe **COOH**.

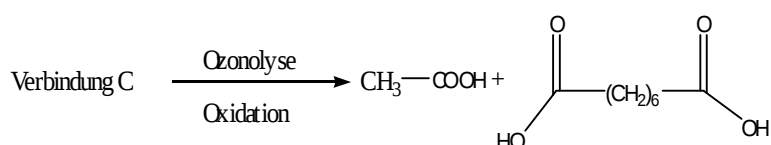
$$\text{Berechnung der Doppelbindungen nach } \text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c: DB\ddot{A} = \frac{2a + 2 - b}{2} = 3$$

Verbindung X enthält somit **3 Doppelbindungen**. (Davon ist eine Doppelbindung bereits in der Säuregruppe enthalten.)

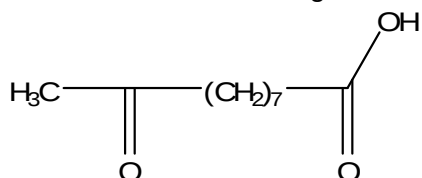
b) Verbindung B ist ein sekundärer Alkohol mit der **OH-Gruppe**.

Verbindung A ist ein Keton mit einer Carbonylgruppe (**-C=O**).

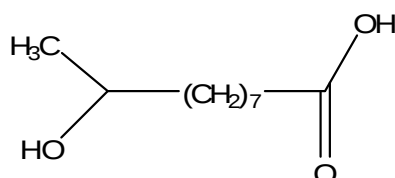
c) Die erhaltenen oxidativen Abbauprodukte der Ozonolyse führen zur Struktur von Verbindung C:



Strukturen der Verbindungen A und B:

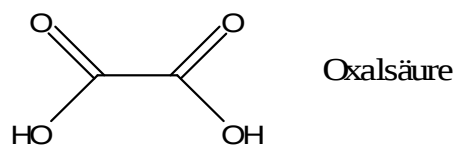


Verbindung A

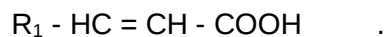


Verbindung B

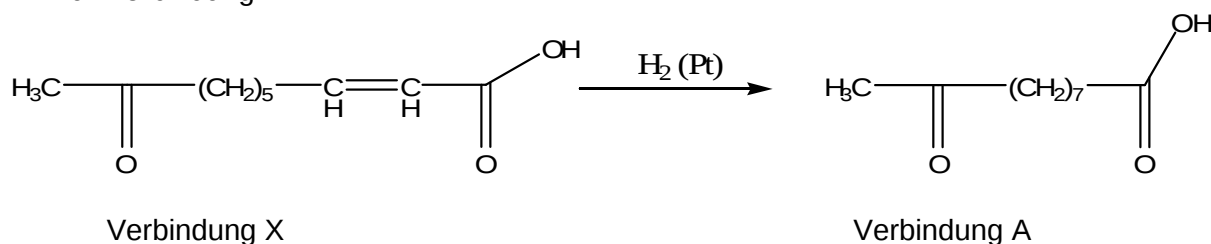
Aus der Ozonolyse von X mit anschließender oxidativer Aufarbeitung wurde Oxalsäure erhalten.



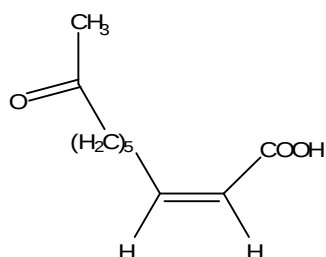
Oxalsäure weist zwingend auf die folgende Gruppierung in der Verbindung X hin:



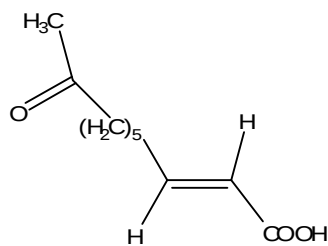
Damit kann die dritte Doppelbindung in der Struktur der Verbindung X festgelegt werden. Die Reduktion mit Wasserstoff am Pt-Katalysator führte ausgehend von Verbindung X zur Verbindung A.



d) Es liegt **Z,E-Isomerie** (cis-trans-Isomerie) vor.

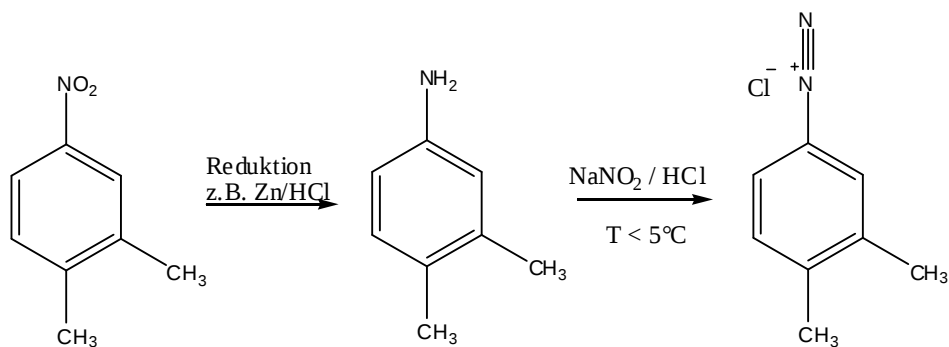


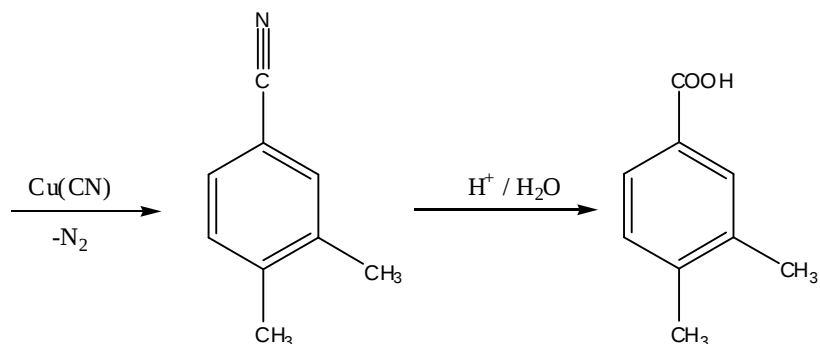
(cis)



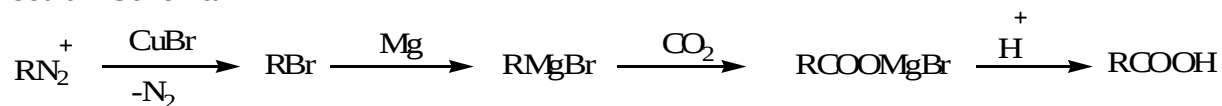
(trans)

Lösung Aufgabe 3-9





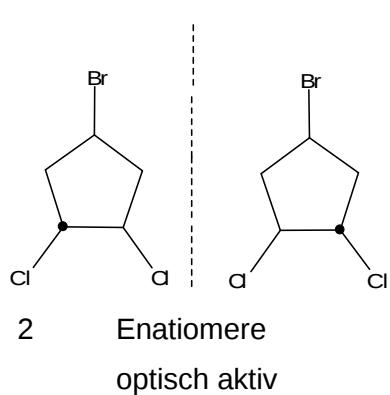
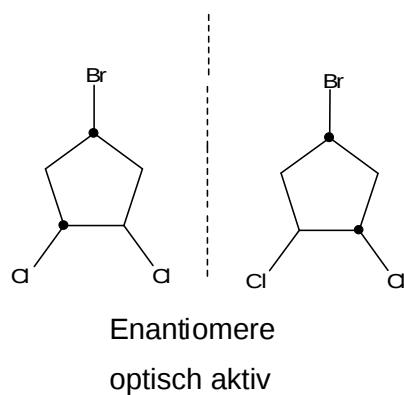
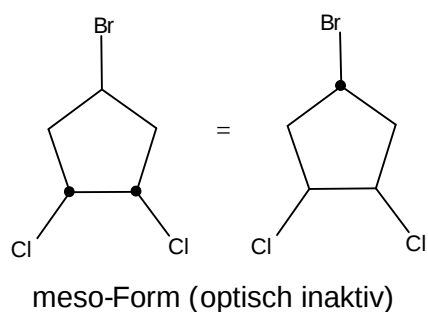
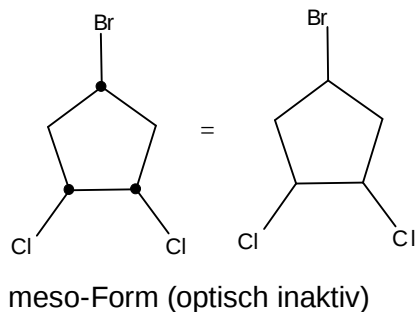
Eine weitere gleichwertige Variante geht vom Diazoniumsalz aus, bildet ein Halogenid und lässt dies mit 1) Mg und 2) CO_2 reagieren. Die Carbonsäure wird dann durch Säuren freigesetzt. Schema z.B.:



Lösung Aufgabe 3-10

a) $2^3 = 8$

b) Unterscheidbare Stereoisomere:



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

- a) C b) C c) (i) A (ii) B (iii) D d) A, D und E e) A

Lösung Aufgabe 3-12

a) $m = m(\text{H}_3\text{Cit in 6 Tabletten})/6 = n_0(\text{H}_3\text{Cit in 6 Tabletten}) \cdot M(\text{H}_3\text{Cit})/6$
 $c_0(\text{H}_3\text{Cit}) = n_0(\text{H}_3\text{Cit in 6 Tabletten})/L$ $M(\text{H}_3\text{Cit}) = 192,14 \text{ g/mol}$
 $K_{a1, \text{Citronensäure}} = \frac{c(\text{H}_2\text{Cit}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{Cit})}$ mit $c(\text{H}_2\text{Cit}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+)$
 und $c(\text{H}_3\text{Cit}) = c_0(\text{H}_3\text{Cit}) - c(\text{H}_2\text{Cit}^-)$
 $\Rightarrow 7,1 \cdot 10^{-4} = \frac{10^{-8,4} \text{ mol/L}}{c_0(\text{H}_3\text{Cit}) - 10^{-4,2} \text{ mol/L}} \Rightarrow c_0(\text{H}_3\text{Cit}) = 6,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 $m = 6,87 \cdot 10^{-5} \cdot 192,12 \text{ g} / 6$ **$m = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ g Citronensäure/Tablette}$**

b) $m = c_0(\text{H}_3\text{Cit}) \cdot M(\text{H}_3\text{Cit})/6$ $m = c_0(\text{H}_3\text{Cit}) \cdot (192,14 \text{ g/mol})/6$
 $c_0(\text{H}_3\text{Cit}) = c(\text{H}_3\text{Cit}) + c(\text{H}_2\text{Cit}^-) + c(\text{HCit}^{2-})$
 $K_{a1, \text{Citronensäure}} = \frac{c(\text{H}_2\text{Cit}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{Cit})}$ $7,1 \cdot 10^{-4} = \frac{c(\text{H}_2\text{Cit}^-) \cdot 10^{-4,2}}{c(\text{H}_3\text{Cit})}$
 $K_{a2, \text{Citronensäure}} = \frac{c(\text{HCit}^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{Cit}^-)}$ $1,68 \cdot 10^{-5} = \frac{c(\text{HCit}^{2-}) \cdot 10^{-4,2}}{c(\text{H}_2\text{Cit}^-)}$
 $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{H}_2\text{Cit}^-) + 2 \cdot c(\text{HCit}^{2-})$ $10^{-4,2} \text{ mol/L} = c(\text{H}_2\text{Cit}^-) + 2 \cdot c(\text{HCit}^{2-})$

c) $m = 3 \cdot 10^{-3} \text{ g Citronensäure/Tablette}$
 $3 \cdot 10^{-3} \text{ g} = c_0(\text{H}_3\text{Cit im Tee}) \cdot 1 \text{ L} \cdot (192,14 \text{ g/mol})/6$ $c_0(\text{H}_3\text{Cit im Tee}) = 9,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 Protolysegrad im Tee: $\alpha_1 = c(\text{H}_2\text{Cit}^-)/c_0(\text{H}_3\text{Cit}) = 10^{-4,1}/9,37 \cdot 10^{-5} = 0,85$
 Protolysegrad im Magen:
 $V_{1, \text{vor dem Trinken}} = 2,30 \text{ L}$ $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,3 \text{ L} \cdot 10^{-2,1} \text{ mol/L}$
 $V_{2, \text{nach dem Trinken}} = 2,62 \text{ L}$ $n_2(\text{H}_3\text{O}^+) = n_1(\text{H}_3\text{O}^+)$
 $c_2(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{2,3 \cdot 10^{-2,1} \text{ mol}}{2,62 \text{ L}} = 6,97 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Für diese Konzentration der H_3O^+ -Ionen muss der Protolysegrad von Citronensäure bestimmt werden:

$$c_0(\text{H}_3\text{Cit im Magen}) = \frac{9,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 0,32 \text{ L}}{2,62 \text{ L}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_{a1, \text{Citronensäure}} = \frac{c(\text{H}_2\text{Cit}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{Cit})}$$

$$7,1 \cdot 10^{-4} = \frac{c(\text{H}_2\text{Cit}^-) \cdot 6,97 \cdot 10^{-3}}{1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - c(\text{H}_2\text{Cit}^-)} \Rightarrow c(\text{H}_2\text{Cit}^-) = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\alpha_2 = 1,05 \cdot 10^{-6} / 1,14 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_2 = 9,21 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{0,85}{9,21 \cdot 10^{-2}} \approx 9,2$$

$$\alpha_1/\alpha_2 \approx 9,2$$

d) Elektronendonatoren als R verringern, Elektronenakzeptoren erhöhen die Säurestärke.

- stärkster Akzeptor in dieser Folge mit -M und -I Effekt ist **NO₂** $\Rightarrow$ **pK_a = 3,41**
- es folgt **Cl** mit -I und kleinerem +M Effekt $\Rightarrow$ **pK_a = 4,01**
- stärkster Donator ist **OCH₃** mit -I und starkem +M Effekt $\Rightarrow$ **pK_a = 4,46**
- es folgt **CH₃** mit +I Effekt $\Rightarrow$ **pK_a = 4,35**
- ohne Effekte ist **H** $\Rightarrow$ **pK_a = 4,21**

Lösung Aufgabe 3-13

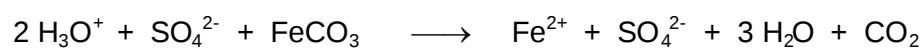
a) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $n(\text{B}) = \frac{101300 \text{ Pa} \cdot 0,211 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$ $n(\text{B}) = 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$M = m/n$ $M(\text{B}) = 0,38 \text{ g} / 8,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $M(\text{B}) \approx 44 \text{ g/mol}$

$\Rightarrow \text{B} = \text{CO}_2$

A = FeCO₃ **B = CO₂** **C = FeSO₄** **D = Fe(OH)₃** **E = FeCl₃**

Reaktionen:



(Bei FeCl₄⁻ und Fe(SCN)₃ können auch andere Zusammensetzungen stehen)

b) lt. Einwaage: $n(\text{FeCO}_3) = 1 \text{ g} / 115,86 \text{ g mol}^{-1} = 8,631 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

lt. Titration: $\frac{1}{2} \cdot n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-)$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 2 \cdot 5 \cdot 0,02 \text{ mol/L} \cdot 43,15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,631 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Es hat alles reagiert.

Lösung Aufgabe 3-14

- a) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Fe}^{2+}$ mit ΔG°
- $$\Delta G^\circ = -E^\circ \cdot z \cdot F \quad \text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad \Delta G_1 = -2 \cdot F \cdot 0,154 \text{ V}$$
- $$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad \Delta G_2 = -1 \cdot F \cdot 0,771 \text{ V}$$
- $$\Delta G^\circ = 2 \cdot \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad \Delta G^\circ = -1,234 \cdot 96485 \text{ J/mol} \quad \Delta G^\circ \approx -119 \text{ kJ/mol}$$
- b) $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \ln K = -(-119 \text{ kJ/mol}) / (8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K})$
- $$\ln K = 48,03 \quad K = 7,23 \cdot 10^{20}$$
- c) Die Zelle besteht aus der Kalomelelektrode (mit positiverem Potential) und der Halbzelle mit der zu titrierenden Lösung $\Rightarrow$ Zellspannung $= E^\circ_{\text{Kalomel}} - E_{\text{Lösung}}$
- In der Lösung ist $c(\text{Sn}^{4+})/c(\text{Sn}^{2+}) = 1/3$
- $$E_{\text{Lösung}} = 0,154 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln(1/3) \quad E_{\text{Lösung}} = 0,140 \text{ V}$$
- $$\text{Zellspannung} = 0,242 \text{ V} - 0,140 \text{ V} \quad \text{Zellspannung} = 0,102 \text{ V}$$
- d) Zellspannung $= E^\circ_{\text{Kalomel}} - E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
- $$= 0,242 \text{ V} - (0,771 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}) \quad (1)$$
- Es ist $K = \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+}) \cdot c^2(\text{Fe}^{3+})}$
- Am Äquivalenzpunkt ist $c(\text{Sn}^{4+}) = 0,5 \cdot c(\text{Fe}^{2+})$ und damit auch $0,5 \cdot c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Sn}^{2+})$
- $$\Rightarrow K = \frac{c^3(\text{Fe}^{2+})}{c^3(\text{Fe}^{3+})} \quad \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \sqrt[3]{\frac{1}{K}} \quad \text{eingesetzt in (1)}$$
- $$\text{Zellspannung} = 0,242 \text{ V} - (0,771 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \sqrt[3]{\frac{1}{7,23 \cdot 10^{20}}}) \quad \text{Zellspannung} = -0,118 \text{ V}$$
- e) Jenseits des Äquivalenzpunktes wird $E_{\text{Lösung}}$ berechnet über $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$
- $$c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{1}{2} E_{\text{Lösung}} = 0,771 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96485} \text{ V} \cdot \ln 0,5 = 0,753 \text{ V}$$
- $$\text{Zellspannung} = 0,242 \text{ V} - 0,753 \text{ V} \quad \text{Zellspannung} = -0,511 \text{ V}$$

Lösungen Aufgabe 3-15

- a) 43,5 mL OH^- -Lösung $\Rightarrow$ 2,175 mmol OH^- für 0,1 g X $\Rightarrow$ $M(X) = 46 \text{ g/mol}$
- $\Rightarrow$ X = HCOOH, Ameisensäure
- (Nimmt man eine zweiprotonige Säure an, ergibt sich $M(X) = 23 \text{ g/mol}$, was zu keiner Lösung für X führt.)

Lösungen 3.Runde, Klausur 2



c) $n_\infty(\text{CO}) = n_0(\text{HCOOH}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101300 \cdot 41,5 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 298} \text{ mol} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

vermutlich 1. Ordnung auf Grund der Stöchiometrie

d) Überprüfung, ob das Geschwindigkeitsgesetz für 1. Ordnung gilt: $k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}$ mit

$$\frac{c_0}{c} = \frac{n_0(\text{HCOOH})}{n_t(\text{HCOOH})} = \frac{1,70 \cdot 10^{-3}}{1,70 \cdot 10^{-3} - n(\text{CO})}$$

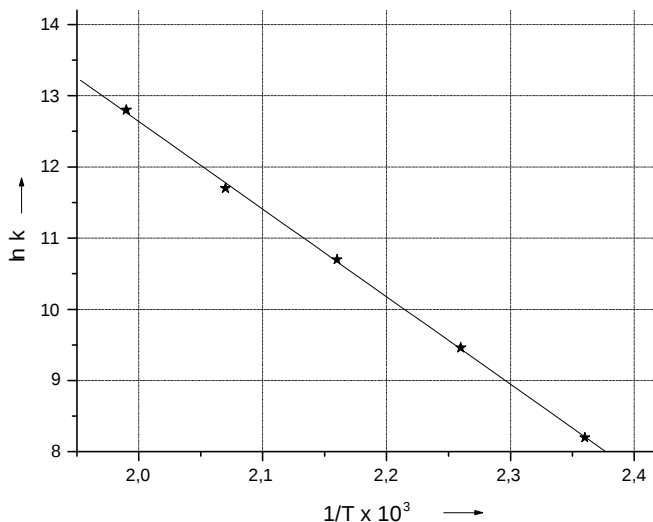
t (in s)	0	50	100	150	200	∞
$n_t(\text{in mol}) \cdot 10^3$	1,70	1,23	0,874	0,633	0,457	0
$\ln(c_0/c)$	0	0,324	0,665	0,988	1,31	-
$k(\text{in s}^{-1}) \cdot 10^3$	-	6,48	6,65	6,59	6,55	-

k ist nahezu konstant, q.e.d. $k = 6,57 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

e) Arrhenius-Gleichung $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$

Zeichnet man $\ln k$ als Funktion von $1/T$, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$

$1/T(\text{in K}^{-1}) \cdot 10^3$	2,36	2,26	2,16	2,07	1,99
$\ln k$	8,20	9,46	10,7	11,7	12,8



abgelesene Punkte:

(1,97/13) und (2,3/9)

$$m = -E_a/R$$

$$-E_a = \frac{13-9}{(1,97-2,30) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}} \cdot R$$

$$E_a = 101 \text{ kJ/mol}$$

Lösung Aufgabe 3-16

a) Es dürfen höchstens 98% des Lichtes durchkommen, d.h. $I/I_0 = 98/100$

$$A = {}^{10}\log(100/98) = 0,00877 \quad A = \epsilon \cdot c \cdot d$$

$$0,00877 = 10500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot c_{\min} \cdot 1 \text{ cm}$$

$$c_{\min} = 8,352 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

- b) 2% Durchlass von Licht heißt $I/I_0 = 2/100 \Rightarrow A = {}^{10}\log(100/2) \quad A = 1,6990$
 $1,6990 = 10500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot c_{\max} \cdot 1 \text{ cm} \quad c_{\max} = 1,618 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- c) $A(x_M = 0,33) = 0$ (der Komplex absorbiert nicht) $\Rightarrow 0,33 = c_M/(c_M + c_L)$
 $c_L = 2 c_M \quad \text{ML}_2$
- d) $x_M = 0 \Rightarrow c_M/(c_M + c_L) = 0 \Rightarrow c_M = 0 \quad \text{nur L absorbiert}$
 $x_M = 1 \Rightarrow c_M/(c_M + c_L) = 1 \Rightarrow c_L = 0 \quad \text{nur M absorbiert}$
- e) Bei $x_M = 0$ und $A = 0,5$ hat L die gleiche Konzentration wie M bei $x_M = 1$ und $A = 1$
 $\Rightarrow \epsilon_L/\epsilon_M = A_L/A_M = 0,5/1 \quad \epsilon_M = 2 \cdot \epsilon_L$
- f) $x_M = 0 \quad 0,5 = {}^{10}\log(I_0/I) \quad I/I_0 = 0,32 \quad \text{Durchlass 32 \%}$
 $x_M = 1 \quad 1 = {}^{10}\log(I_0/I) \quad I/I_0 = 0,10 \quad \text{Durchlass 10 \%}$

Lösung Aufgabe 3-17

- a) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$
 $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

- b) $55,0 \text{ m}^3/\text{s}$ Methan, $p = 250 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $T = 298 \text{ K} \quad n = \frac{250 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 55 \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$

Es fließen $5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s}$ Methan.

$$150,0 \text{ m}^3/\text{s} \text{ Wasserdampf, } p = 200 \cdot 10^3 \text{ Pa, } T = 423 \text{ K} \quad n = \frac{200 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 150 \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}$$

es fließen $8,53 \cdot 10^3 \text{ mol/s}$ Wasserdampf

$\Rightarrow$ Überschuss in Strom ③: $(8,53 - 5,55) \cdot 10^3 \text{ mol/s} = 2,98 \cdot 10^3 \text{ mol/s Wasserdampf}$

In Schritt A entstehen $5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s CO}$ und $3 \cdot 5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s H}_2$

in Schritt B werden $5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s CO}$ und $2 \cdot 5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s H}_2$ verbraucht

$\Rightarrow$ Überschuss in Strom ⑥ **$5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s Wasserstoff (H}_2\text{)}$**

- c) i) Strom ⑤ Wasser: $2,98 \cdot 10^3 \text{ mol/s} \Rightarrow 53,70 \text{ kg/s} \Rightarrow \mathbf{53,70 \text{ L/s}}$
 ii) Strom ⑦ Methanol: $5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s CH}_4 \Rightarrow 5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s CH}_3\text{OH}$
 $\Rightarrow 177,9 \text{ kg/s CH}_3\text{OH} \Rightarrow \mathbf{225 \text{ L/s}}$
 iii) Strom ⑧ Wasserstoff: $5,55 \cdot 10^3 \text{ mol/s H}_2$ bei 25°C und $101,3 \text{ kPa}$
 $\Rightarrow 135,7 \text{ m}^3/\text{s H}_2 \Rightarrow \mathbf{135,7 \cdot 10^3 \text{ L/s}}$

- d) 1500 mol/s CH_4 und 4500 mol/s H_2 strömen ein
 $\Rightarrow$ nach Schritt 2 in Strom ⑥: **$1000 \text{ mol/s CH}_3\text{OH}$, 500 mol/s CO und 2500 mol/s H_2**

e) $p = p_{\text{gesamt}} \cdot n_i / n_{\text{gesamt}}$ $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ MPa}$ $n_{\text{gesamt}} = 4000 \text{ mol}$

$p(\text{CH}_3\text{OH}) = 10 \text{ MPa} \cdot (1000/4000) = \mathbf{2,50 \text{ MPa}}$

$p(\text{CO}) = 10 \text{ MPa} \cdot (500/4000) = \mathbf{1,25 \text{ MPa}}$

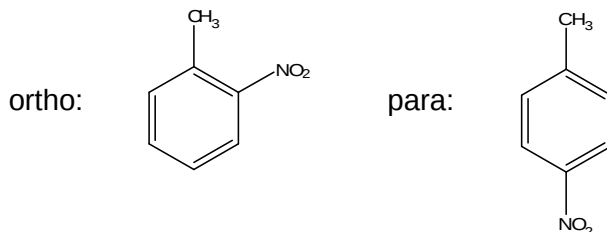
$p(\text{H}_2) = 10 \text{ MPa} \cdot (2500/4000) = \mathbf{6,25 \text{ MPa}}$

f) $K = 2,50 \cdot (0,1)^2 / (1,25 \cdot 6,25^2)$ $K = 5,12 \cdot 10^{-4}$

Für diesen Wert kann man aus der Zeichnung **T ≈ 630 K** (≈ 360°C) entnehmen.

Lösung Aufgabe 3-18

a) Als Hauptprodukte werden ortho- und para-Nitrotoluol gebildet.



b) Als Intermediate bilden sich durch Addition des Elektrophils an den aromatischen Ring Carbokationen, die je nachdem, ob der Angriff ortho, meta oder para zum vorhandenen Substituenten stattfindet, unterschiedliche Stabilität aufweisen.

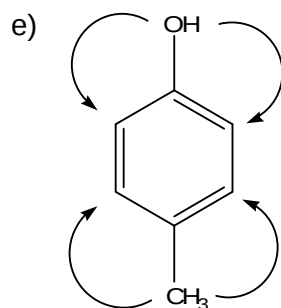
(Abbildungen und Erklärungen: siehe Lehrbücher)

c) Als Hauptprodukte werden ortho- und para- Nitrophenol erhalten.

d) Alle drei möglichen Carbokationen sind resonanzstabilisiert. Eine besonders gute Verteilung der Ladung ist beim Angriff in der ortho- und para- Position gegeben. Hier kann die positive Ladung im Ring durch die Einbeziehung eines Elektronenpaares vom Sauerstoffatom stabilisiert werden (+M-Effekt).

Die Intermediate beim ortho- und para- Angriff sind energieärmer und werden deshalb schneller gebildet. Der mesomere-Effekt der OH-Gruppe führt zu einer generellen Aktivierung des Rings und zur ortho- und para- Substitution.

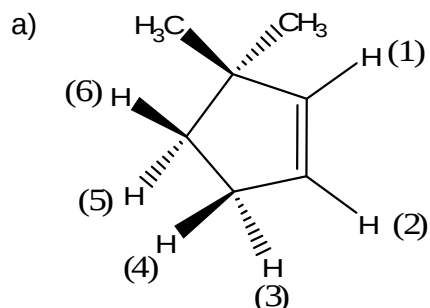
(Abbildungen und weitere Erklärungen: siehe Lehrbücher)



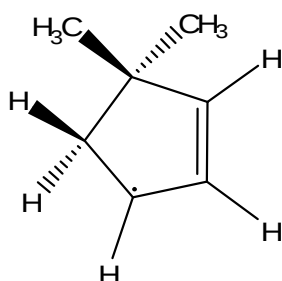
Sowohl die OH-Gruppe als auch die Methylgruppe der Verbindung dirigieren den Brom-Substituenten jeweils in ihre ortho-Position.

Da aber der +M-Effekt der OH-Gruppe gegenüber dem +I-Effekt der Methylgruppe überwiegt, dirigiert die OH-Gruppe den Brom-Substituenten in ihre ortho-Stellung zu 2-Brom-4-methylphenol als Hauptprodukt. (Mechanismus unter b) und d) beschrieben).

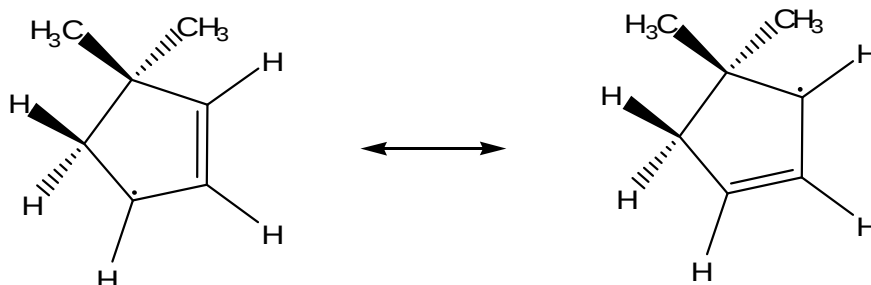
Lösung Aufgabe 3-19



Es können das Wasserstoffatom H3 oder H4 aus der Ausgangsverbindungen abgespalten werden. Dies führt zum nachfolgenden Radikal:



Bei der Abspaltung bildet sich wegen der angrenzenden Doppelbindung ein resonanzstabilisiertes Allylradikal:

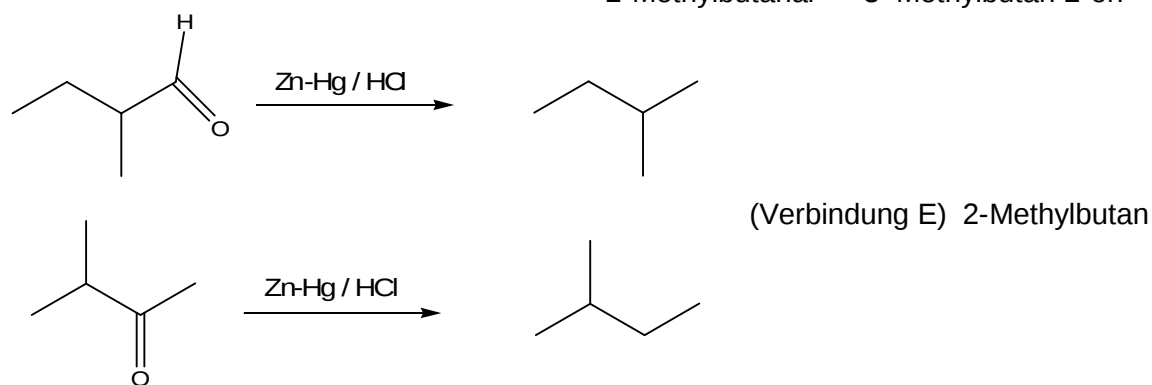
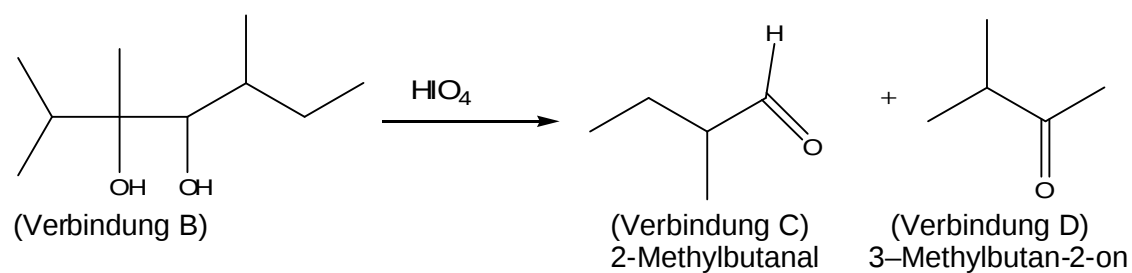
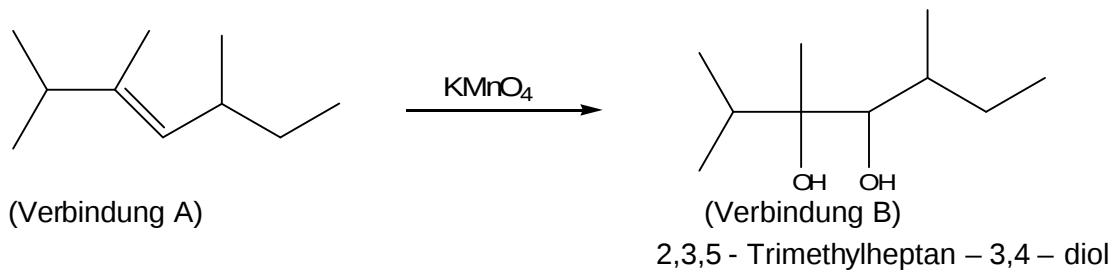


Dieses durch Resonanz stabilisierte Radikal kann an beiden Enden des Allylsystems mit Brom reagieren (jeweils sowohl von „oben“ wie von „unten“). Es bilden sich so die unterschiedlichen Produkte I – IV aus.

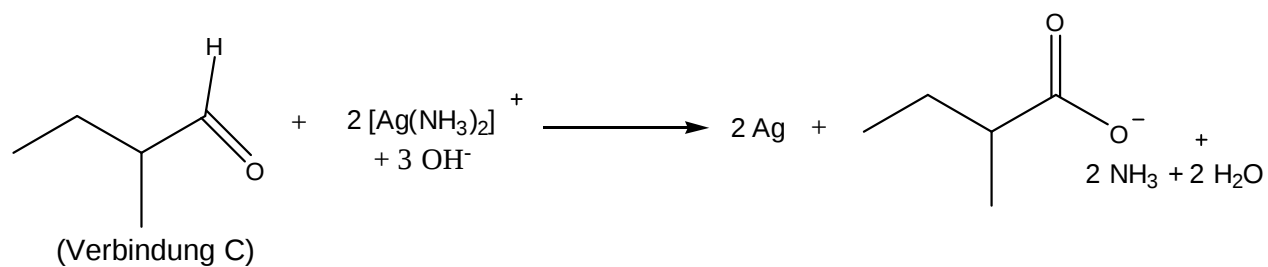
- b) Es liegen Strukturisomere und optische Isomere vor.
 (I / II) sowie (III / IV) Enantiomerenpaare
 (I / III), (I / IV), (II / III), (II / IV) Strukturisomerenpaare

Lösung Aufgabe 3-20

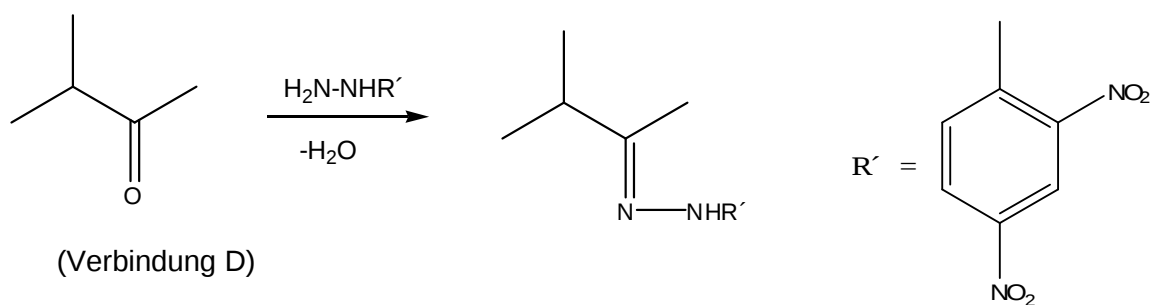
a)



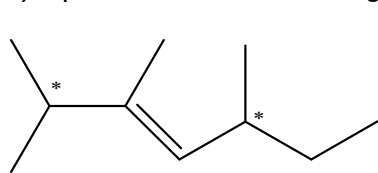
Reaktion mit Tollens-Reagenz (Nachweis für Aldehyde)



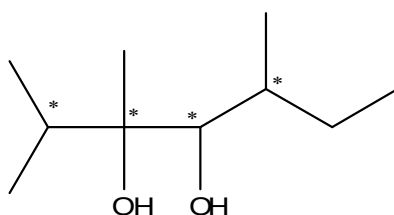
Reaktion mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin (Nachweis für Ketone)



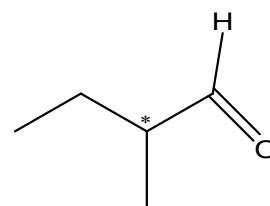
b) Optisch aktive Verbindungen



Verbindung A

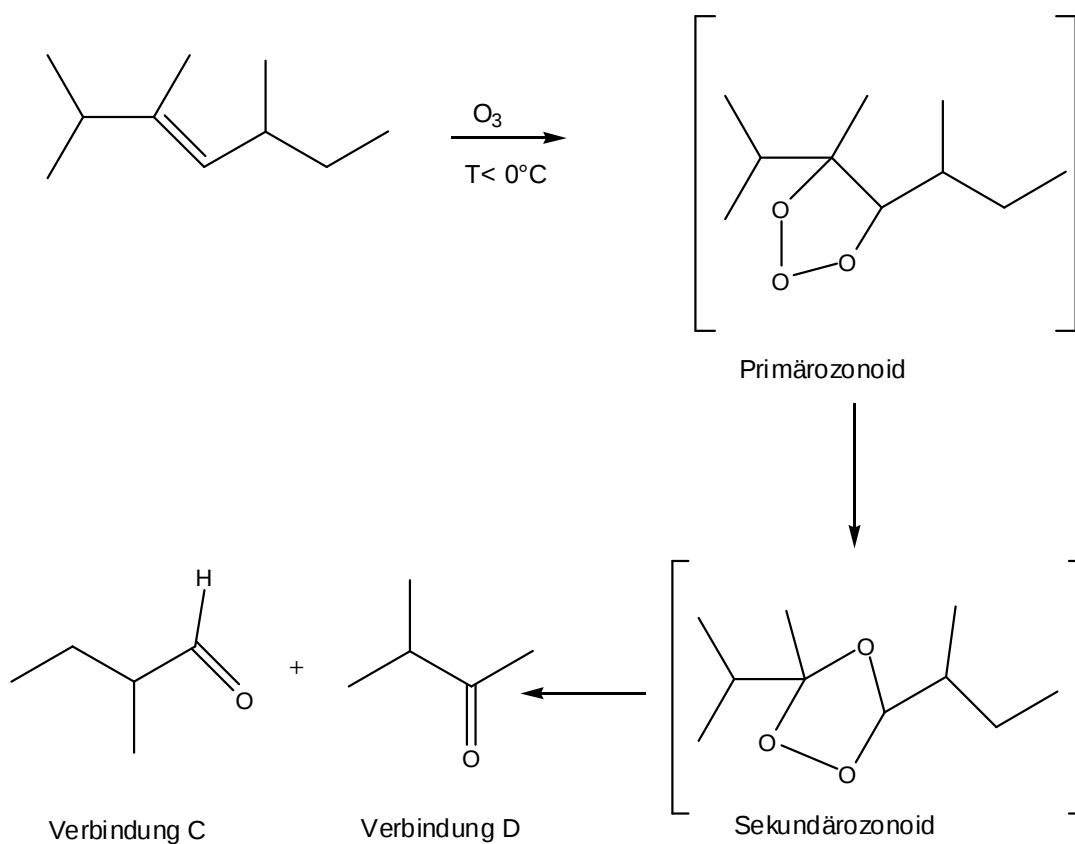


Verbindung B



Verbindung C

c)

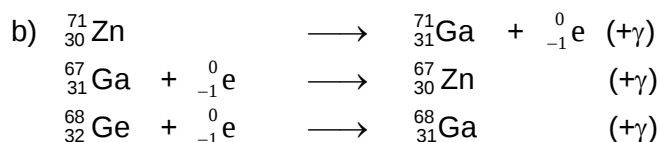


Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 4-1

a) $I_t = I_0 \cdot e^{-t \ln 2 / t_{1/2}}$

Nuklid	I_t in Bq mL ⁻¹	I_t nach Verdün- nung in Bq mL ⁻¹
⁷¹ Zn	$1,59 \cdot 10^2$	0,064
⁶⁷ Ga	$6,95 \cdot 10^7$	$2,78 \cdot 10^4$
⁶⁸ Ge	$7,00 \cdot 10^7$	$2,80 \cdot 10^4$



c)

$$\begin{aligned}
 n(\text{Ga}) &= 10,25 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 69,72 \text{ g mol}^{-1} = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ga.} \\
 n({}^{67}\text{Ga}) &= 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 5,0 \cdot 10^{-7} = 7,35 \cdot 10^{-11} \text{ mol } {}^{67}\text{Ga,} \\
 z({}^{67}\text{Ga}) &= 4,43 \cdot 10^{13} \text{ Atome}
 \end{aligned}$$

Für den radioaktiven Zerfall, dessen Kinetik 1. Ordnung ist, ist die Zerfallsrate

$$I_t = k \cdot z_t({}^{67}\text{Ga}), \text{ mit } I_t = \text{Aktivität in Bq zur Zeit } t,$$

$$z_t = \text{Anzahl der Atome } {}^{67}\text{Ga} \text{ zur Zeit } t$$

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = 2,461 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

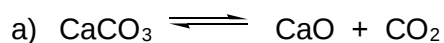
$$t = 0 \text{ s: } I_0 = 2,461 \cdot 10^{-6} \cdot 4,43 \cdot 10^{13} \text{ Bq/100 mL} = 1,090 \cdot 10^6 \text{ Bq/mL}$$

$$t = 9 \text{ h: } I_9 = I_0 \cdot e^{-9 \cdot \ln 2 / 78,25} \quad I_9 = 1,006 \cdot 10^6 \text{ Bq/mL}$$

$$I_{\text{Blut}} = 165,6 \text{ Bq/mL}$$

$$\text{Verdünnungsfaktor } I_9 / I_{\text{Blut}} = 1,006 \cdot 10^6 / 165,6 = 6075. \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Blut}} = 6,1 \text{ L}$$

Lösung Aufgabe 4-2



$$K_p = p(\text{CO}_2)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\text{mit } K = K_p / p_0$$

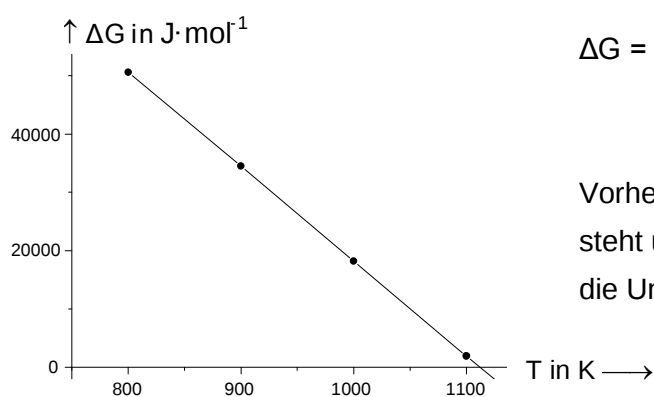
in K	800	900	1000	1100	1200	1300
, in Pa	50	1.000	11.200	80.000	405.000	1.610.000
	$5 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,112	0,8	4,050	16,1
G in kJ·mol ⁻¹	50,6	34,5	18,2	2,04	- 14,0	- 30,0

Lösungen 4. Runde

- b) Liegen die in a) gefundenen Wertepaare (T , ΔG) auf einer Geraden und nimmt man an, dass ΔH und ΔS temperaturunabhängig sind, sind ΔH° bzw. ΔS° als Achsenabschnitt bzw. als negative Steigung der Geraden $\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ zu ermitteln. Ob es sich um eine Gerade handelt, kann man mittels einer Zeichnung oder auch mit Steigungsberechnungen feststellen.

in K	800	900	1000	1100	1200	1300
G in J·mol ⁻¹	50.600	34.500	18.200	2.040	- 14.000	- 30.000
gegen (800/50.600)	-	- 161,0	- 162,0	-161,9	- 161,5	-161,2

oder



$$\Delta G = (-0,162 \text{ K}^{-1} \cdot T + 180) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

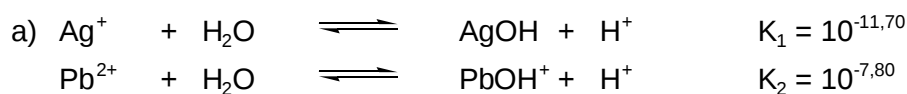
$$\Delta S^\circ = 162 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

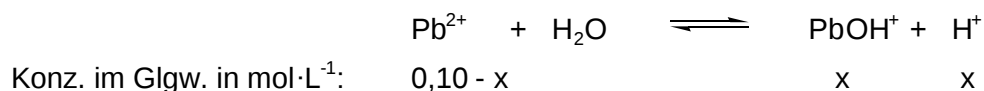
Vorhersage: ΔS° ist positiv, da ein Gas entsteht und sich die Teilchenzahl erhöht, d.h. die Unordnung, Entropie, nimmt zu.

- c) Die Reaktion ist spontan $\Leftrightarrow \Delta G < 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $-0,162 \text{ K}^{-1} \cdot T + 180 < 0$
 $T > 180 \text{ K} / 0,162 = 1111 \text{ K}$ oder 1110 K aus der Zeichnung abzulesen
ab ~ 840°C verläuft die Reaktion spontan.

Lösung Aufgabe 4-3



Da $K_2 \gg K_1$ ist, bestimmt nur das 2. Gleichgewicht den pH-Wert.



$$\frac{x^2}{0,10 - x} = 10^{-7,80} \Rightarrow x = 3,98 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4,40$$

- b) Es müssen die Silberkonzentrationen in den beiden Halbzellen bestimmt werden.

Halbzelle 1: Nach dem Zusammengießen der beiden Lösungen wäre

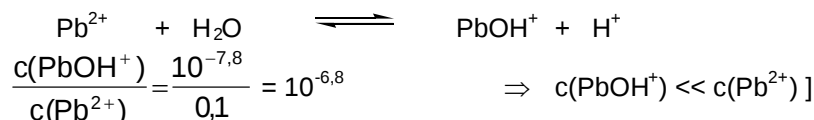
$$c(\text{Ag}^+) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{Pb}^{2+}) = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{I}^-) = 0,125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Lösungen 4. Runde

Die Stoffmenge I^- ist äquivalent zu den Stoffmengen von Ag^+ und Pb^{2+} , so dass AgI und PbI_2 vollständig ausgefällt werden.



[Die Bildung des Hydroxokomplexes $PbOH^+$ kann wegen $c(H^+) = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ vernachlässigt werden:

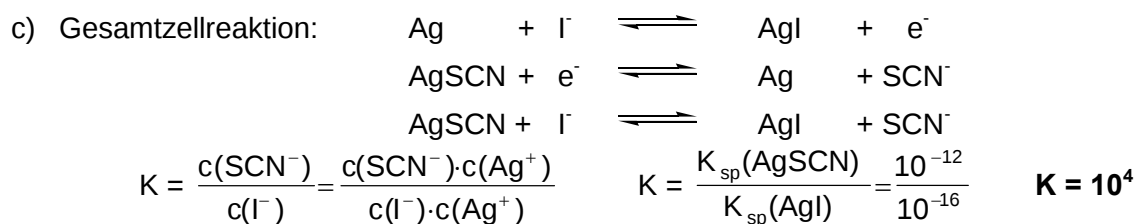
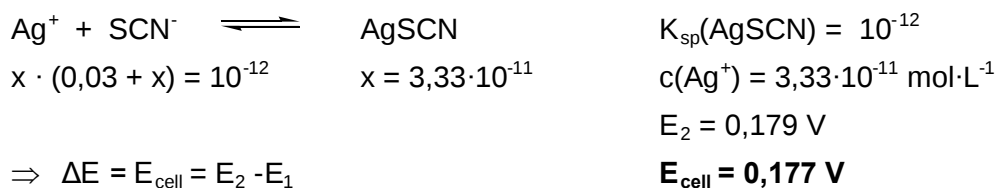


Da $K_{sp}(AgI) \ll K_{sp}(PbI_2)$ ist, bestimmt $K_{sp}(PbI_2)$ die Iodidionenkonzentration und damit auch die Silberionenkonzentration.

$$\begin{array}{lcl} x \cdot (2x)^2 = 1 \cdot 10^{-7,86} & \Rightarrow & x = 1,51 \cdot 10^{-3} \\ c(I^-) & = & 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ c(Ag^+) \cdot 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 10^{-16} (\text{mol} \cdot L^{-1})^2 & & c(Ag^+) = 3,31 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \text{Potential der Halbzelle 1 für } Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag : & & \\ E_1 = E^\circ(Ag^+/Ag) + R \cdot T/F \cdot \ln c(Ag^+) & & E_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ V} \end{array}$$

Halbzelle 2: Es fällt AgSCN aus:



d) Fall 1: Es wird so wenig NaOH zugegeben, dass die Säure nicht neutralisiert wird. Dann spielt die Bildung des Hydroxokomplexes $Pb(OH)^+$ weiterhin keine Rolle, die Konzentrationen von Blei, Iodid und Silber bleiben konstant und die **Zellspannung ändert sich nicht**.

Fall 2: Es wird soviel NaOH zugegeben, dass die Säure mindestens neutralisiert wird. Dann bildet sich der Hydroxokomplex $Pb(OH)^+$ in nennenswerter Menge, $c(Pb^{2+})$ wird kleiner, damit $c(I^-)$ größer und $c(Ag^+)$ kleiner. Dadurch wird E_1 kleiner und **die Zellspannung wird größer**.

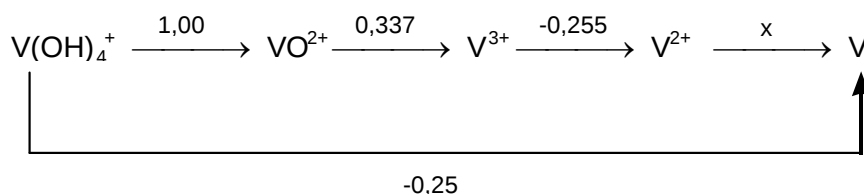
Lösungen 4. Runde



$c(\text{SCN}^-)$ nimmt ab, $c(\text{Ag}^+)$ nimmt zu und damit auch E_2 . **Die Zellspannung wird größer.**

- f) Man muss das Standardpotential E° für $\text{V}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{V}$ berechnen, denn die Standardpotentiale sind bezogen auf eine Standard-Wasserstoffzelle mit $E^\circ = 0 \text{ V}$.

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad n = 2 \quad E^\circ = ?$$



$$1,00 + 0,337 - 0,255 + 2 \cdot x = 5 \cdot (-0,25) \quad x = -1,17$$

$$E^\circ(\text{V}^{2+}/\text{V}) = -1,17 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (-1,17) \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = 226 \text{ kJ}$$

Lösung Aufgabe 4-4

- a) Wegen des stationären Zustands von ES ist $\frac{d([\text{ES}])}{dt} = 0$

$$k_1 \cdot [\text{E}] \cdot [\text{S}] - k_2 \cdot [\text{ES}] - k_3 \cdot [\text{ES}] = 0$$

$$[\text{E}] = [\text{E}]_{\text{gesamt}} - [\text{ES}]$$

$$k_1 \cdot ([\text{E}]_{\text{gesamt}} - [\text{ES}]) \cdot [\text{S}] = (k_2 + k_3) \cdot [\text{ES}]$$

$$k_1 \cdot [\text{E}]_{\text{gesamt}} \cdot [\text{S}] = (k_2 + k_3 + k_1 \cdot [\text{S}]) \cdot [\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1 \cdot [\text{E}]_{\text{gesamt}} \cdot [\text{S}]}{k_2 + k_3 + k_1 \cdot [\text{S}]}$$

$$\Rightarrow [\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_{\text{gesamt}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$$

b) $\frac{d([\text{P}])}{dt} = k_3 \cdot [\text{ES}]$

da maximal alles E als ES vorliegen kann, ist $[\text{ES}]_{\text{max}} = [\text{E}]_{\text{gesamt}} \Rightarrow v_{\text{max}} = k_3 \cdot [\text{E}]_{\text{gesamt}}$

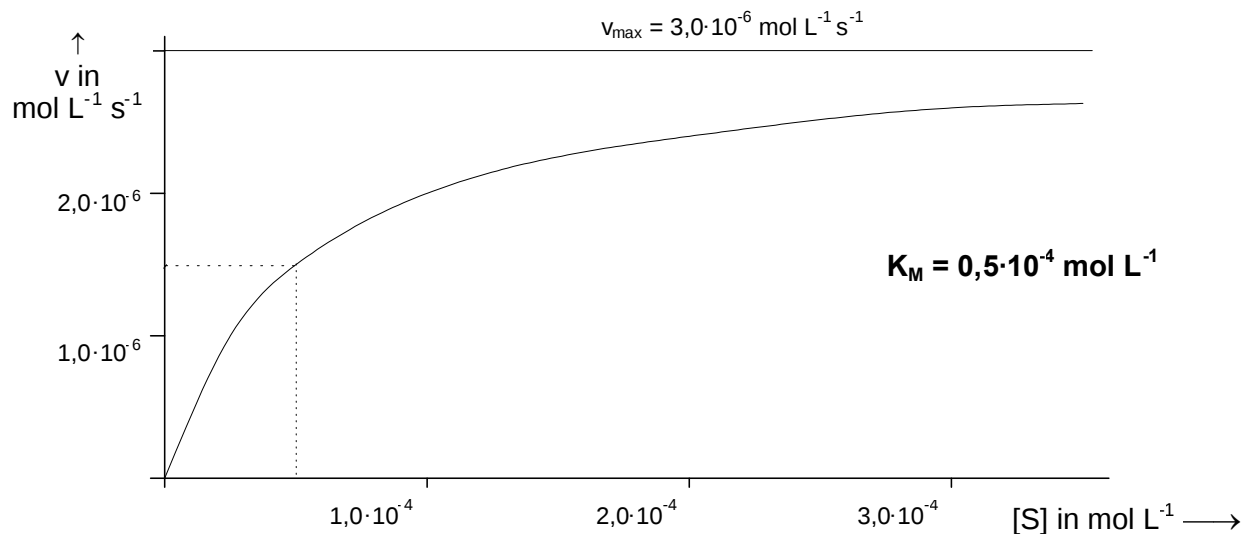
c) $\frac{d([\text{P}])}{dt} = k_3 \cdot [\text{ES}]$ nach a): $[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_{\text{gesamt}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \Rightarrow v = k_3 \cdot \frac{[\text{E}]_{\text{gesamt}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$

nach b): $k_3 \cdot [\text{E}]_{\text{gesamt}} = v_{\text{max}} \Rightarrow v = \frac{v_{\text{max}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$

- d) Ist in der Gleichung von c) $v = \frac{1}{2} \cdot v_{\text{max}}$ ergibt sich $K_M = [\text{S}]$,

man muss also bei $v = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ den zugehörigen $[\text{S}]$ -Wert ablesen.

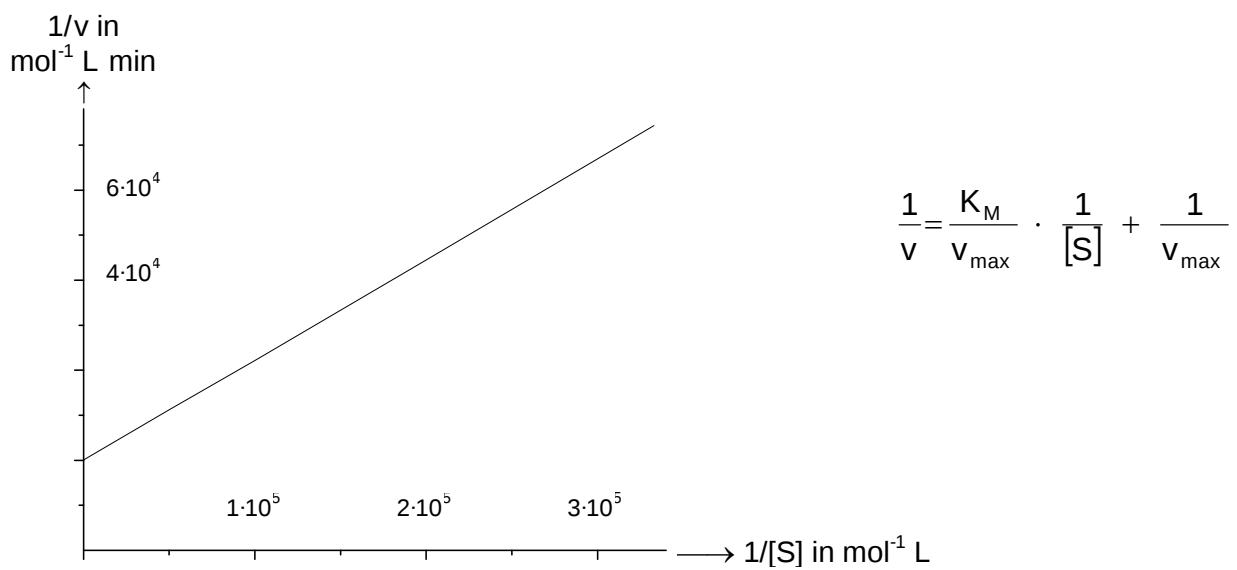
Lösungen 4. Runde



e) nach c):
$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{v_{\max} \cdot [S]} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

f)

$[S]_0 \cdot 10^6$ in mol L ⁻¹	$[S]_0^{-1}$ in mol ⁻¹ L	$v_0 \cdot 10^5$ in mol L ⁻¹ min ⁻¹	v_0^{-1} in mol ⁻¹ L min
3	$3,33 \cdot 10^5$	1,06	$9,43 \cdot 10^4$
5	$2,00 \cdot 10^5$	1,55	$6,45 \cdot 10^4$
10	$1,00 \cdot 10^5$	2,37	$4,22 \cdot 10^4$
20	$0,50 \cdot 10^5$	3,21	$3,12 \cdot 10^4$



Lösungen 4. Runde

$$\text{Achsenabschnitt } 1/[S] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{v_{\max}} = 2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}$$

$$\text{mit } [E]_{\text{gesamt}} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ erhält man nach b) } k_3 = 5 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$$

Mit Hilfe der Geradengleichung

$$K_M = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{g) } f_{\text{ES}} = \frac{v_0}{v_{\max}} = \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$f_{\text{ES}} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$f_{\text{ES}} = 0,67$$

h) k_{kat} ist das k_3 aus der in b) gegebenen Gleichung $v_{\max} = k_3 \cdot [E]_{\text{gesamt}}$

$$[E]_{\text{gesamt}} = \frac{10^{-9} \text{ g}}{0,01 \text{ L} \cdot 41977 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,38 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$k_{\text{kat}} = \frac{7,15 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{2,38 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 30 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{\text{kat}} = 0,5 \text{ s}^{-1}$$

Lösung Aufgabe 4-5

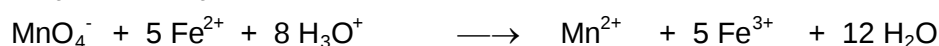


$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{0,1702 \text{ g}}{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{0,1702 \text{ g}}{134,02 \text{ g/mol}} \quad n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,4 \cdot n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = n(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-)$$

$$c(\text{MnO}_4^-) = 0,4 \cdot 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 26,70 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$c(\text{MnO}_4^-) = 0,019 \text{ mol/L}$$



$$n(\text{Fe}_{\text{gesamt}}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 5 \cdot 0,019 \text{ mol/L} \cdot 37,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}_{\text{gesamt}}) = n(\text{Fe}) + 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad n(\text{Fe}) = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$m_{\text{gesamt}} = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) + n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$0,225 \text{ g} = [3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)] \cdot 55,85 \text{ g/mol} + n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 159,7 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,087 \text{ g} \quad \Rightarrow \quad 38,7 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$61,3 \% \text{ Fe}$$

Lösungen 4. Runde

c) $c(\text{Ni}) = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

kein Niederschlag von $\text{Ni}(\text{OH})_2$: $c(\text{OH}) \leq \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-16}}{1,7 \cdot 10^{-3}}} \text{ mol/L} = 5,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

$\text{pH} \leq 7,7$ (bei 7,8 fällt $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aus)

$c(\text{Fe})_{\text{vor der Fällung}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$c(\text{Fe})_{\text{nach der Fällung}} \leq 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Konzentration in der Lösung von höchstens $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$:

$$c(\text{OH}) \geq \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-38}}{1,25 \cdot 10^{-5}}} \text{ mol/L} = 1,47 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$\text{pH} \geq 3,2$ (bei 3,1 wäre der Fehler $> 0,1\%$)

Fällung im Bereich $3,2 \leq \text{pH} \leq 7,7$

Lösung Aufgabe 4-6

a) $1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3 = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ Moleküle/m}^3$

mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ergibt sich $p = \frac{1,0 \cdot 10^{12} \cdot 8,314 \cdot 1200}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ Pa}$ **$p = 1,66 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$**

b) $p = F/A$ $F = m \cdot g$ $m = V \cdot \rho(\text{Hg}) \Rightarrow p = A \cdot h \cdot \rho(\text{Hg}) \cdot g$

z.B. $A = 1 \text{ m}^2 \Rightarrow p = (1 \text{ m}^2 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot 13,55 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2) / 1 \text{ m}^2$

$p = 1,33 \cdot 10^{-7} \text{ N/m}^2$ **$p = 1,33 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$**

(oder 1 mm Hg entspricht 1 Torr entspricht $1,013 \cdot 10^5 / 760 \text{ Pa}$ usw.)

c) Analog zu a) $\frac{1,33 \cdot 10^{-7} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 298} \text{ Moleküle/m}^3 = 3,23 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/m}^3$

Es liegen hier $3,23 \cdot 10^7 \text{ Moleküle/cm}^3$ vor, das sind 32 mal so viele wie im Weltraum.

d) $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$ $\bar{v}_{1200} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1200 \text{ K}}{\pi \cdot 1008 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$ $\bar{v}_{1200} \approx 5000 \text{ m/s}$

$\bar{v}_{298} \approx 2500 \text{ m/s}$

$\bar{v}_{1200} : \bar{v}_{298} = 2 : 1$

e)

Mittlere Geschwindigkeiten $\bar{v}$	
$\bar{v}_1 = 2400 \text{ m/s}$	$\bar{v}_2 = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 2,7 \text{ K}}{\pi \cdot 1008 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 238 \text{ m/s}$

Lösungen 4. Runde

Kollisionszylinder = $\pi \cdot (1 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot \sqrt{2} \cdot \bar{v}$	
$V_1 = \pi \cdot (1 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot \sqrt{2} \cdot 2400 \text{ m/s}$	
$V_1 = 1,066 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$	$V_2 = 1,057 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
Teilchendichte	
$40 \cdot 10^{15}/\text{m}^3$	$1/\text{m}^3$
Anzahl der Kollisionen pro Sekunde = Kollisionszylinder · Teilchendichte	
$z_1 = 1,066 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 40 \cdot 10^{15}/\text{m}^3$	
$z_1 = 4,264 \text{ /s}$	$z_2 = 1,057 \cdot 10^{-17}/\text{s}$
mittlere Zeit bis zum 1. Zusammenstoß = $1/z$	
$\bar{t}_1 = 0,235 \text{ s}$	$\bar{t}_2 = 9,46 \cdot 10^{16} \text{ s} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ Jahre}$
freie Weglänge = $\bar{t} \cdot \bar{v}$	
freie Weglänge₁ = 564 m	freie Weglänge₂ = $2,25 \cdot 10^{19} \text{ m}$ $\approx 2400 \text{ Lichtjahre}$

Lösung Aufgabe 4-7

a) $K_{sp} = (8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})^2 = \mathbf{6,4 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}^2}$

b) $c(\text{Na}^+) = 0,130 \text{ mol/L} \Rightarrow c(\text{Ur}^-) = 6,4 \cdot 10^{-5} / 0,130 \text{ mol/L} = \mathbf{4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}$

c) Mit sinkender Temperatur wird K_{sp} kleiner, da die Temperaturen in den Extremitäten geringer sind.

d) $\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c(\text{Ur}^-)}{c(\text{HUr})} \quad \text{pH} = 7,4 \Rightarrow 7,4 = 5,4 + \lg \frac{c(\text{Ur}^-)}{c(\text{HUr})} \quad (1)$

wenn kein NaUr ausfällt, ist $c(\text{Ur}^-) \leq 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (siehe b) und damit nach (1)

$c(\text{HUr}) \leq 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} < \text{Löslichkeit von HUr in Wasser.}$

e) $\text{pH} = 5,4 + \lg \frac{c(\text{Ur}^-)}{c(\text{HUr})} \quad c(\text{HUr}) + c(\text{Ur}^-) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad c(\text{HUr}) \geq 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pH} \leq 5,4 + \lg \frac{15 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 10^{-3}} \quad \mathbf{\text{pH} \leq 5,9}$

f) Bei $t = 0 \text{ h}$ entsprechen 2,5% den zugesetzten 20 mg. Insgesamt sind also 800 mg Harnsäure im Körper von N, vor der Injektion also **780 mg**
beim Patienten P sind es nach entsprechender Rechnung **1980 mg**

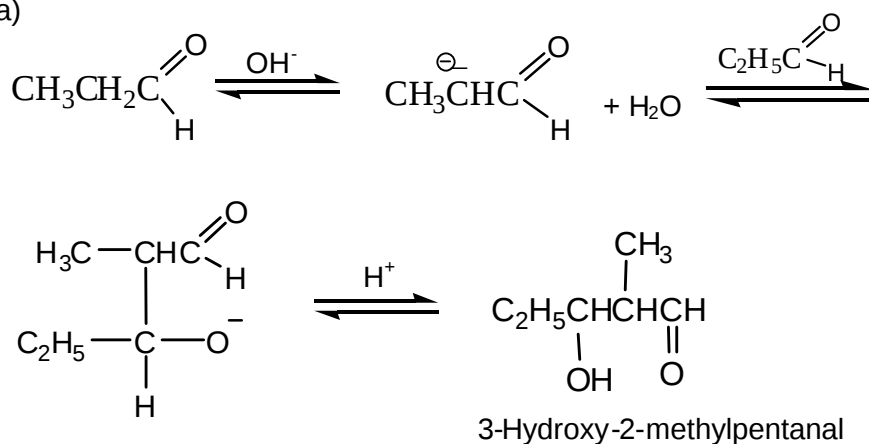
- g) Der Verlauf der Kurven zeigt, dass in beiden Fällen die Halbwertszeiten konstant sind, was nur für Prozesse 1. Ordnung gilt.

N: Halbwertszeit $t_{1/2} = 40$ Stunden $k = \ln 2 / t_{1/2}$ $k = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$

P: Halbwertszeit $t_{1/2} = 40$ Stunden $k = \ln 2 / t_{1/2}$ $k = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$

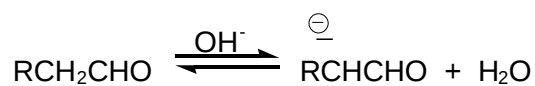
Lösung Aufgabe 4-8

a)



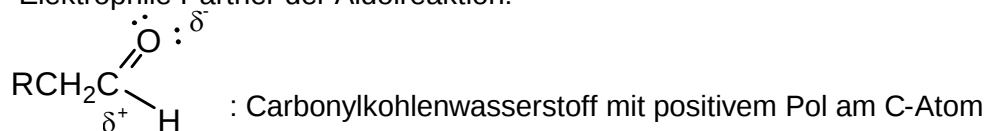
b)

- Funktion** der Base: Führt zur Bildung eines Enolats

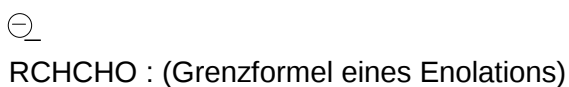


- Partner** der Aldolreaktion:

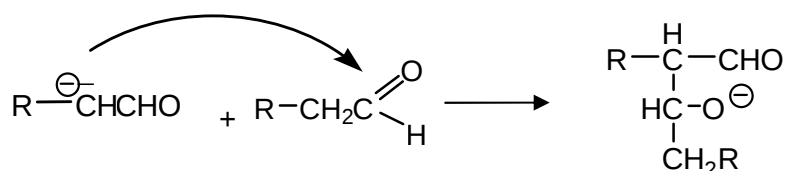
Elektrophile Partner der Aldolreaktion:



Nucleophiler Partner der Aldolreaktion:

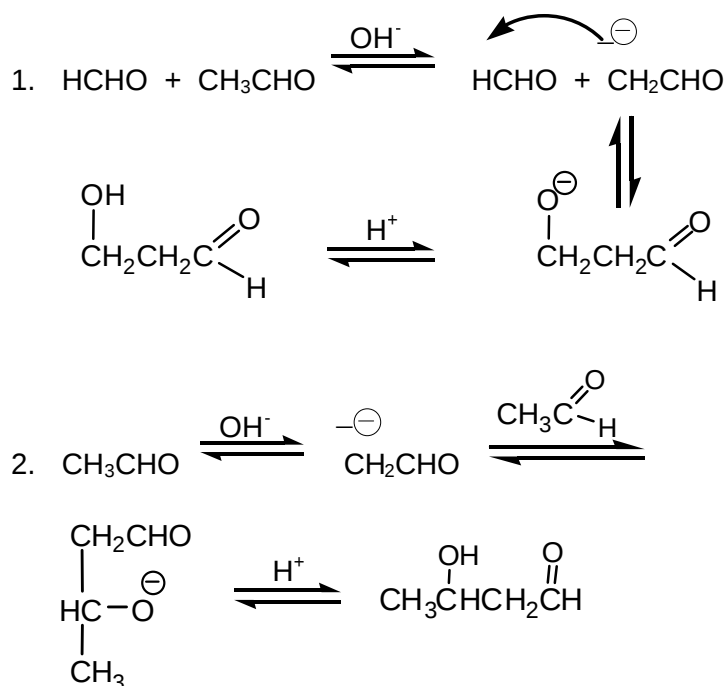


Das Enolation als Nucleophil reagiert mit dem C-Atom der Carbonylgruppe als Elektrophil.



- **Voraussetzung:** H-Atom am α -C-Atom der Carbonylgruppe ist vorhanden und wird abgespalten.

c) Aldolreaktion mit Formaldehyd und Acetaldehyd.

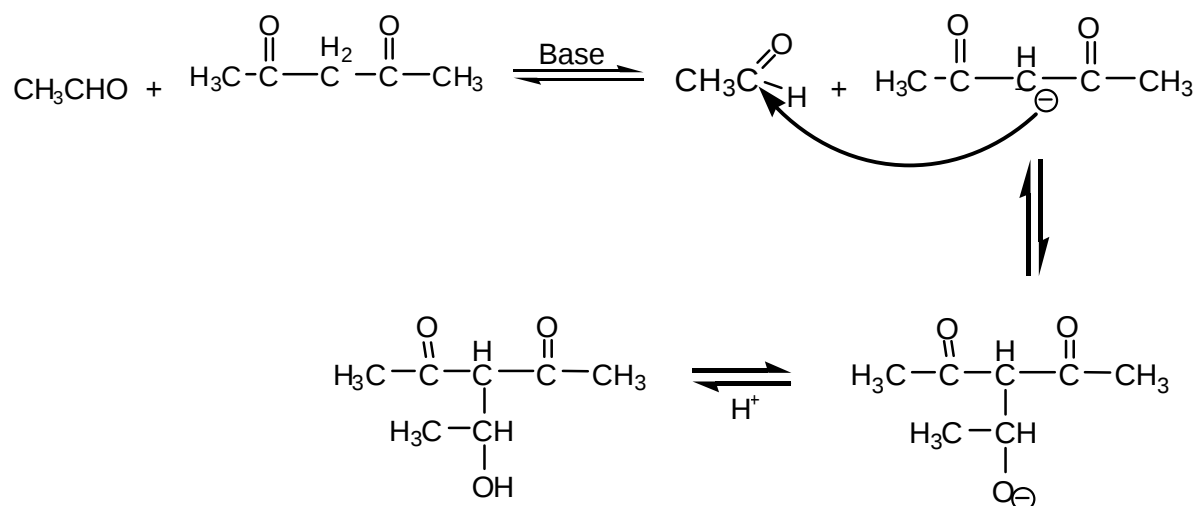


Formaldehyd enthält kein aktives α -H-Atom und bildet daher kein Enolat aus.

Es reagiert deshalb weder als Enolat (Nucleophil) mit Acetaldehyd noch mit sich selbst im Sinne einer Aldolreaktion.

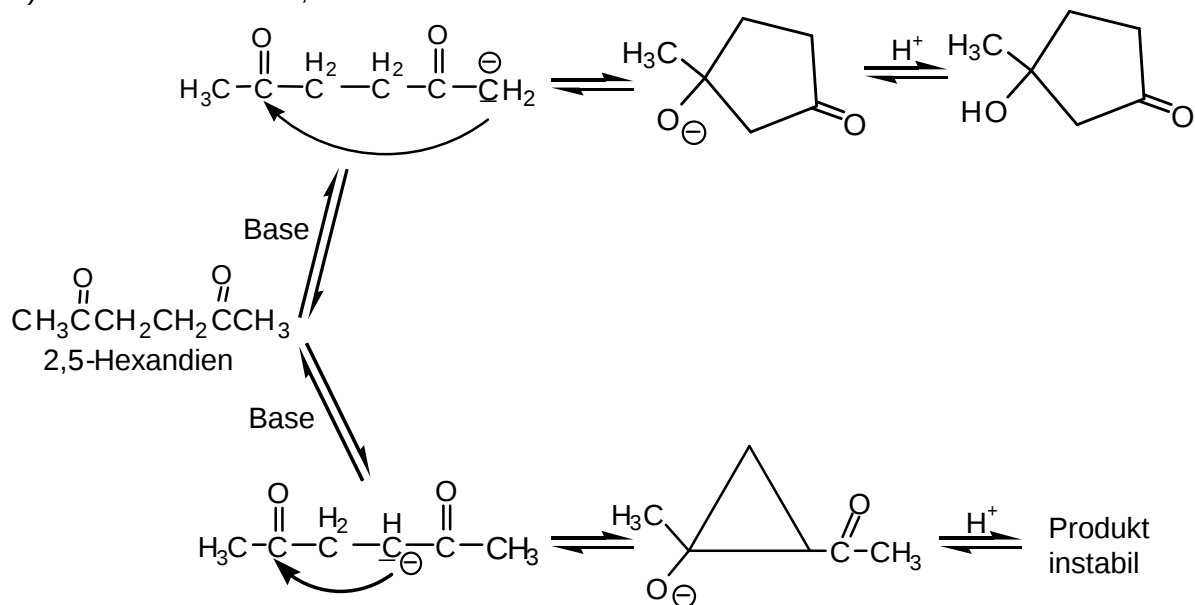
d) Aldolreaktion mit Acetaldehyd und 2,4-Pentadion

Bevorzugte Reaktion:



In diesem Fall wird das am stärksten saure H-Atom am Diketon durch die Base eliminiert. Zwischen der Acidität des Acetaldehyds und der Dicarbonylverbindung besteht ein so großer Unterschied, dass überwiegend das Enolat aus dem Diketon gebildet wird.

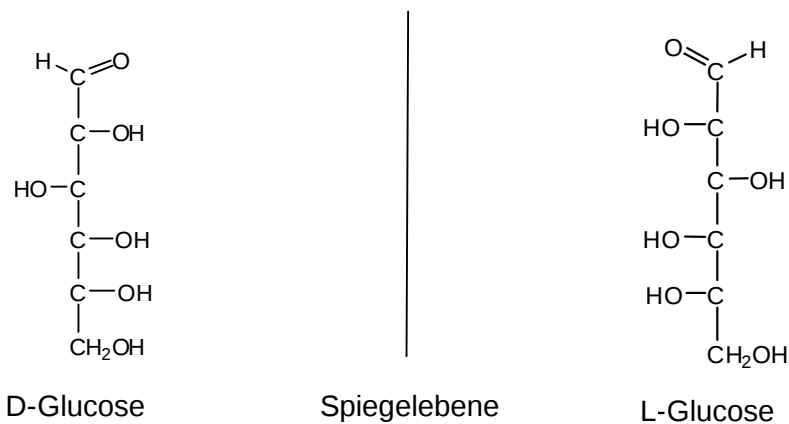
e) Aldolreaktion mit 2,5-Hexadion.



Der 5-Ring ist stabiler als der 3-Ring. Grund: Große Ringspannung eines 3-Rings.

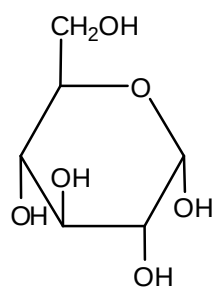
Lösung Aufgabe 4-9

a) (H-Atome aus Übersichtsgründen teilweise nicht mitgezeichnet)

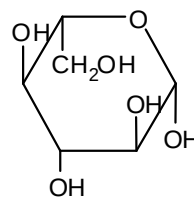


b) L-Glucose hat vier Stereozentren. D- und L-Glucose verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Es sind also Enantiomere.

c)

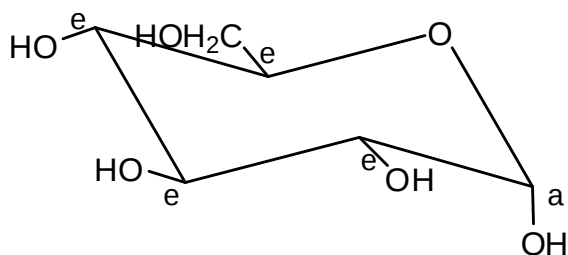


α -D-Glucopyranose

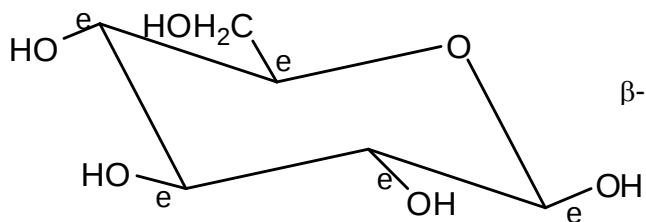


β -L-Glucopyranose

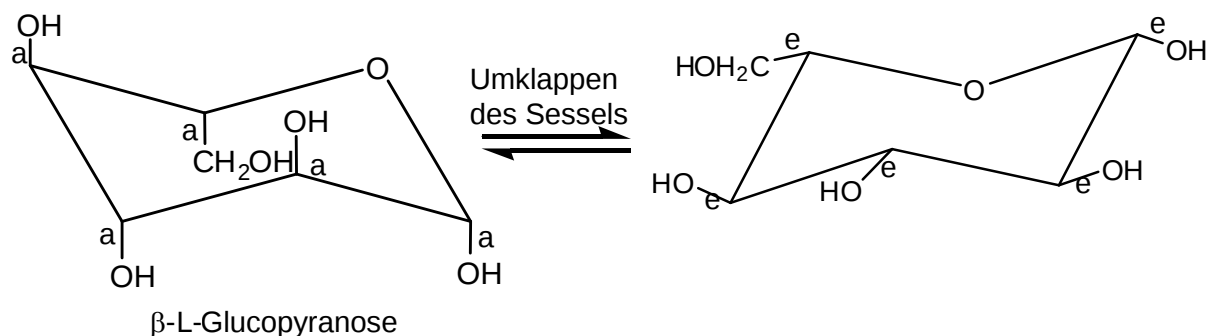
d)



α -D-Glucopyranose

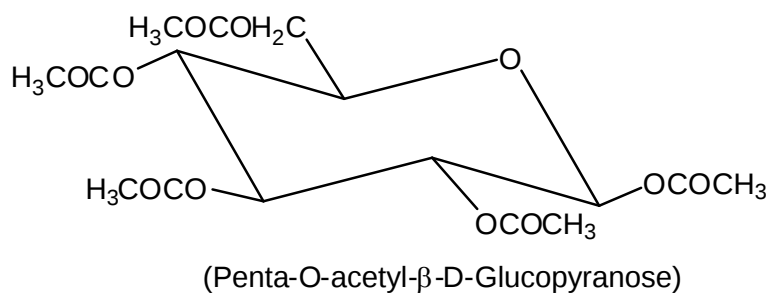


β -D-Glucopyranose



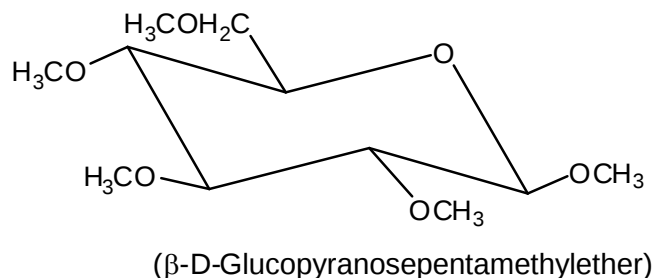
Bei den Verbindungen β-D-Glucopyranose und β-L-Glucopyranose liegen alle Substituenten in der equatorialen Lage zum Ringsystem. Beide Stereoisomeren sind daher besonders stabil.

e) Reaktion mit Essigsäureanhydrid im Überschuss:



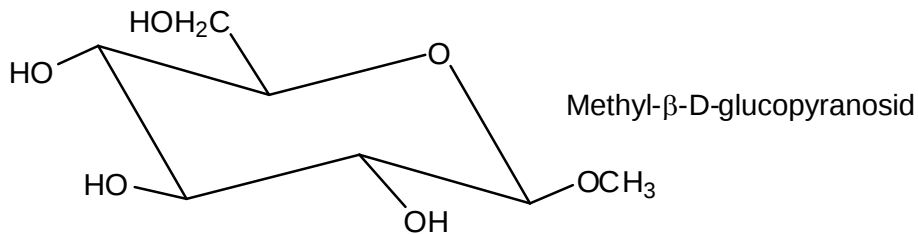
Es entsteht ein Ester.

f) Reaktion mit Methyljodid im Überschuss:



Es entsteht ein Ether.

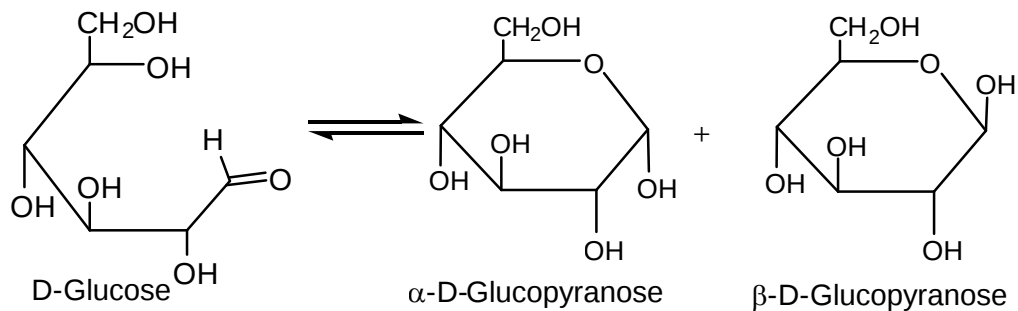
g) Umsetzung mit Methanol:



Es ist ein Acetal gebildet worden.

Mutarotation bezeichnet die langsame gegenseitige Umwandlung eines reinen α - oder β -Anomers in ein Gleichgewichtsgemisch.

offene Form



Durch die Methylierung der OH-Gruppe in α - oder β -Position, kann die Einstellung eines Gleichgewichtes über die offene Form des Aldehyds nicht mehr stattfinden.

Lösung Aufgabe 4-10

- Die Summenformel der Verbindung A lautet $C_4H_8O_2$.
- Bande bei 1730cm^{-1} entspricht Carbonylverbindung bzw. Ester.
Bande bei $\sim 2850\text{cm}^{-1} - 2930\text{cm}^{-1}$ entspricht Alkylgruppe, (CH-Valenzschwingung).
- Bestimmte Atomgruppen in einem Molekül können nur spezifische Bewegungen (z.B. Streck- und Kippbewegungen) ausführen. Damit ist auch ein ganz bestimmter charakteristischer Energiegehalt für eine derartige Bewegung bestimmend. Das heißt, nur bei einer derartigen charakteristischen Größe der Energie kann die entsprechende Bewegung ausgeführt werden. Es entsteht bei kontinuierlicher Erhöhung von Energie ein Absorptionsspektrum, das angibt, bei welcher Energie bestimmte Atomgruppen spezifische Bewegungen durchführen. Dies ermöglicht in besonderen Fällen die Identifizierung derartiger Gruppen.

d) Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums:

Strukturvorschlag:



Zuordnungen:

Es gibt drei verschiedene Peaks bzw. Peak-Gruppen. Das heißt, es gibt drei verschiedene Protonen bzw. Protonengruppen in unterschiedlicher Umgebung:

- Das Singulett liegt bei $\delta = 2,1$ ppm, was auf eine Acetylgruppe (2,1 ppm – 2,4 ppm) schließen lässt.
- Das Triplett liegt bei $\delta = 1,3$ ppm. Dies weist auf eine CH_3 -Gruppe neben einer CH_2 -Gruppe hin.
- Das Quartett bei $\delta = 4,1$ ppm ist schwer zu interpretieren.
 $(\text{X} - \underset{\text{|}}{\text{C}} - \text{H} \text{ ?}) \quad \text{X} = \text{O} \text{ etc.}$

Anzahl der Protonen:

Die Gesamtanzahl der H-Atome beträgt 8. Diese 8 Protonen lassen sich im Verhältnis 2 : 3 : 3 aufteilen. Danach wäre das Singulett als eine CH_3 -Gruppe, das Triplett als eine weitere CH_3 -Gruppe und das Quartett als eine CH_2 -Gruppe bestimmt.

- Kopplungen:
Die CH_3 -Gruppe am Carbonylkohlenwasserstoff hat keine weiteren Protonen zur Kopplung. Daraus resultiert das Singulett.
- Das Triplett bei $\delta = 1,3$ ppm wird durch die endständige CH_3 -Gruppe bewirkt, die mit der angrenzenden CH_2 -Gruppe koppelt (Triplett = 2 + 1).
- Das Quartett bei $\delta = 4,1$ ppm entsteht durch Kopplung mit den drei H-Atomen der CH_3 -Gruppe. Es bildet sich so ein Quartett (3 + 1) aus.
Die Struktur der Verbindung A ist mit der Formel

$$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$$
(Ethylacetat) bestimmt.

Chemistry for Life,
Chemistry for better Life



Theoretische Klausur



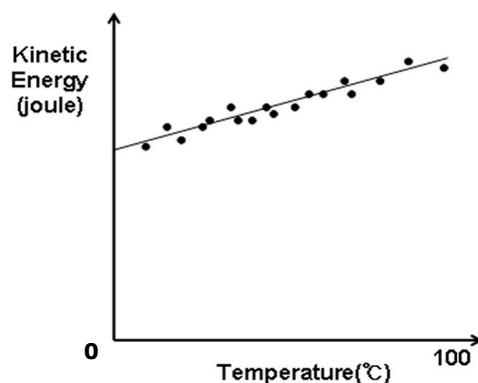
7. Juli 2006
Gyeongsan, Korea

1. Avogadro-Zahl

Kugelförmige Wassertropfen werden in gasförmigem Argon dispergiert (fein verteilt). Bei 27°C hat jeder Tropfen einen Durchmesser von 1,0 µm. Sie kollidieren mit Argon. Nehmen Sie an, dass die Tropfen nicht untereinander kollidieren. Die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat wurde bei 27°C mit 0,5 cm/s bestimmt. Die Dichte eines Wassertropfens ist 1,0 g/cm³.

1.1 Berechnen Sie die durchschnittliche kinetische Energie ($mv^2/2$) eines Tropfens bei 27°C.

Bei Änderung der Temperatur ändern sich auch die Größe und die Geschwindigkeit des Tropfens. Die durchschnittliche kinetische Energie eines Tropfens zwischen 0°C und 100°C hängt linear von der Temperatur ab. Nehmen Sie an, dass diese Linearität auch unterhalb von 0°C erhalten bleibt.



Im thermischen Gleichgewicht ist die durchschnittliche kinetische Energie für alle Teilchen die gleiche, unabhängig von der Masse der Teilchen („equipartition theorem“).

Die spez. Wärmekapazität von Argongas (Atommasse 40) bei konst. Volumen beträgt 0,31 J g⁻¹ K⁻¹.

1-2. Berechnen Sie die Avogadro-Zahl ohne das ideale Gasgesetz, die allgemeine Gaskonstante und die Boltzmann-Konstante zu verwenden

2. Nachweis von Wasserstoff

Wasserstoff ist das vorherrschende Element im Weltraum. Auch alles Leben basiert ursprünglich auf Wasserstoff.

2-1. Es gibt ungefähr 10²³ Sterne im Universum. Nehmen Sie an, dass diese alle so wie unsere Sonne sind (Radius: 700 000 km; Dichte: 1,4 g/cm³; Zusammensetzung: 3/4 Wasserstoff und 1/4 Helium bezogen auf die Masse).

Berechnen Sie die Anzahl der im Weltraum vorhandenen Protonen (Ergebnis mit einer signifikanten Stelle).

1920 entdeckte Cecilia Payne bei der Spektralanalyse von Sternenlicht, dass Wasserstoff das häufigste Element in den meisten Sternen ist.

2-2. Die Energie eines Elektrons im Wasserstoffatom ergibt sich zu $-C/n^2$ bezogen auf die Energie Null bei unendlicher Entfernung von Elektron und Proton (n ist die Hauptquantenzahl und C ei-

ne Konstante). Zum Nachweis des Übergangs $n=2 \rightarrow n=3$ (656,3 nm in der Balmer-Serie), muss das Elektron aus dem elektronischen Grundzustand des Wasserstoffatoms zunächst in den Zustand $n=2$ angeregt werden.

Berechnen Sie die Wellenlänge (in nm) der Absorptionslinie im Sternenlicht, die dem Übergang $n=1 \rightarrow n=2$ entspricht.

- 2-3. Nach dem Wienschen Gesetz gilt für die Strahlung schwarzer Körper: Die Wellenlänge λ der maximalen emittierten Lichtintensität folgt bei der Temperatur T der Gleichung

$$\lambda T = 2,9 \times 10^{-3} \text{ m K.}$$

Berechnen Sie die Oberflächentemperatur eines Sternes, dessen Schwarzkörperstrahlung eine Intensität hat, die dem Übergang $n=1 \rightarrow n=2$ im Wasserstoffatom entspricht.

Der Grundzustand von Wasserstoff spaltet in zwei Hyperfeinzustände auf, die durch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Proton und Elektron hervorgerufen werden. 1951 entdeckte Purcell im interstellaren Raum eine Spektrallinie bei 1420 MHz, die auf den Hyperfeinübergang im Wasserstoffatom zurückgeführt werden kann.

- 2-4. Wasserstoff kann im interstellaren Raum nicht durch Sternenlicht elektronisch angeregt werden. Die kosmische Hintergrundstrahlung (2,7 K) kann jedoch den Hyperfein-Übergang herbeiführen.

Berechnen Sie die Temperatur eines schwarzen Körpers, dessen Strahlungsintensität dem Übergang bei 1420 MHz entspricht.

- 2-5. Wien erzeugte durch die Entladung von Wasserstoffgas bei sehr niedrigem Druck Wasserstoff-Ionen. Er bestimmte für diese Ionen den Wert e/m (Ladung/Masse), welcher sich als der höchste im Vergleich zu anderen untersuchten Gasen herausstellte. 1919 beschoss Rutherford Stickstoff mit alpha-Teilchen und beobachtete eine Emission von positiv geladenen Teilchen, die sich als die gleichen, wie die von Wien beobachteten Wasserstoff-Ionen herausstellten. Rutherford nannte diese Teilchen „Protonen“.

Ergänzen Sie $^{14}\text{N} + ^4\text{He} \rightarrow (\quad) + ^1\text{H}$

3. Interstellare Chemie

Die interstellare Chemie des frühen Universums wird als Vorspiel für das Leben auf der Erde betrachtet. Im interstellaren Raum können Moleküle durch heterogene Reaktionen auf der Oberfläche von Staubteilchen erzeugt werden. Diese Teilchen werden oft als interstellare Eiskörner (IEK) bezeichnet. Betrachten Sie nun auf der Oberfläche der IEK die Reaktion zwischen H- und C-Atomen, bei der CH erzeugt wird. Das produzierte CH kann entweder von der Oberfläche desorbiert werden oder durch Migration auf der Oberfläche mit weiteren adsorbierten H-Atomen zu CH_2 , CH_3 , usw. weiter reagieren.

Von der Energie, mit der ein gebildetes Teilchen von seiner Stelle weg "springt", hängt es ab, ob es entweder die Oberfläche komplett verlässt (Desorption), oder ob es zu einer neuen Position auf der Oberfläche zurückkehrt (Migration).

Die Geschwindigkeiten der Desorption und der Migrationssprünge folgen der Arrhenius-Formel $k = A \exp(-E/RT)$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption oder für den Migrationssprung darstellt. A ist der Frequenzfaktor und E ist die Aktivierungsenergie für das entsprechende Ereignis.

3-1. Die Desorption von CH von der IEK-Oberfläche ist eine Reaktion erster Ordnung. Berechnen Sie die durchschnittliche Verweilzeit von CH auf der Oberfläche bei 20 K. Nehmen Sie dabei an, dass $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen.

3-2. Berechnen Sie die kürzeste Zeit, die nötig ist, damit eine CH-Einheit von ihrer Ausgangsposition durch aufeinander folgende Migrationssprünge genau zu der gegenüber liegenden Stelle des IEK kommt. Die Aktivierungsenergie der Migrationssprünge den Wert $E_{\text{mig}} = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ an. Die IEK sind Kugeln mit einem Radius von $0,1 \mu\text{m}$. Jeder Migrationssprung bringt das Molekül um $0,3 \text{ nm}$ weiter. Zeigen Sie Ihre Berechnung und wählen Sie Ihre Antwort von (a)-(e) aus.

- (a) $t \leq 1 \text{ Tag}$ (b) $10 \text{ Tage} \leq t \leq 10^2 \text{ Jahre}$ (c) $10^3 \text{ Jahre} \leq t \leq 10^6 \text{ Jahre}$
 (d) $10^7 \text{ Jahre} \leq t \leq 10^{10} \text{ Jahre}$ (e) $t \geq 10^{11} \text{ Jahre}$

3-3. Betrachten Sie nun die Reaktion von CO mit H_2 bei der H_2CO gebildet wird. Die Aktivierungsenergie im Fall eines Metallkatalysators beträgt 20 kJ mol^{-1} , dabei wird Formaldehyd mit einer Geschwindigkeit von 1 Molekül/Sekunde und pro Adsorptionsplatz bei 300 K gebildet. Berechnen Sie die Bildungsgeschwindigkeit von Formaldehyd pro Adsorptions-stelle, wenn die Reaktion bei 20 K stattfindet.

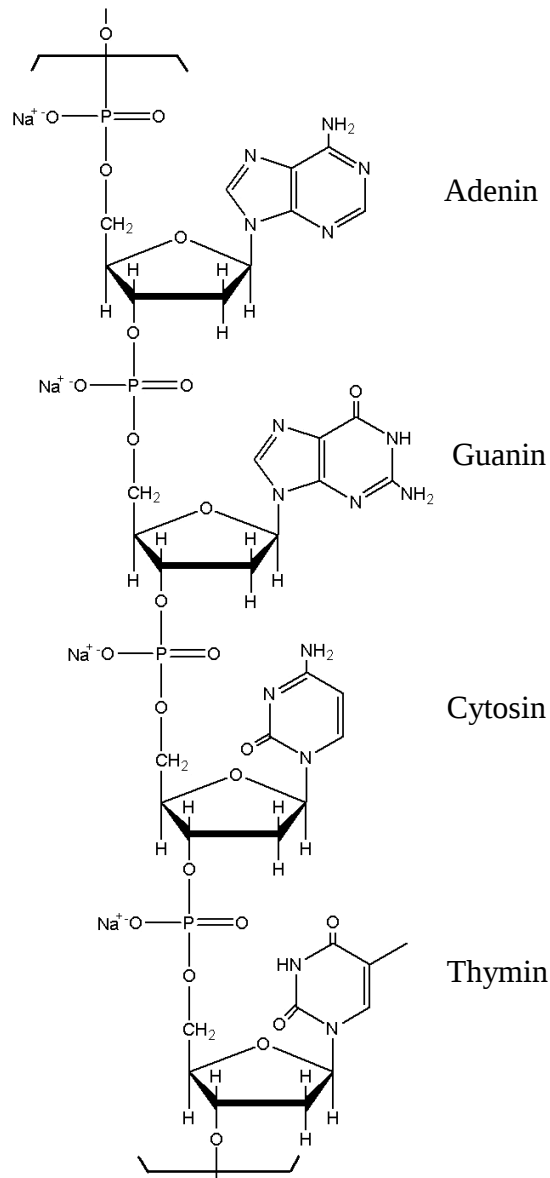
3-4. Welche Kombination von richtigen Aussagen trifft zu? .

- a) Die meisten CH-Teilchen desorbieren von der IEK-Oberfläche bevor sie anderen Reaktanten durch Oberflächenmigration begegnen.
 b) IEK können im interstellaren Raum zur Bildung von komplizierten Teilchen aus einfachen Teilchen beitragen.
 c) Damit eine Reaktion auf einem IEK (20 K) mit einer vernünftigen Geschwindigkeit in der Existenzzeit des Universums (1×10^{10} Jahre) stattfindet, muss die Reaktionsbarriere verschwindend klein sein.

- (a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

4. Die Chemie der DNA

4-1. 1944 isolierte Oswald Avery ein genetisches Material und zeigte durch Elementaranalyse, dass es ein Natriumsalz von Desoxyribonucleinsäure war. Ein Ausschnitt der DNA mit der Formelmasse 1323,72 ist unten abgebildet.



Nehmen Sie an, dass von jeder Base die gleiche Stoffmenge in der DNA vorhanden ist.

Berechnen Sie die Zahl der H-Atome pro P-Atom.

Berechnen Sie auf 3 signifikante Stellen die theoretischen Massenprozente von H, die bei der Elementaranalyse der DNA erwartet werden.

- 4-2. Chargaff extrahierte die getrennten Basen und bestimmte deren Konzentrationen durch Messung der UV-Absorption. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes erhielt man die molaren Konzentrationen. Dabei ermittelte Chargaff die folgenden molaren Verhältnisse der DNA-Basen:

Adenin zu Guanin = 1,43	Thymin zu Cytosin = 1,43
Adenin zu Thymin = 1,02	Guanin zu Cytosin = 1,02

Chargaffs Entdeckung führte zur Vermutung, dass die Basen als Paare in der DNA vorkommen. Watson und Crick schrieben in ihrer gefeierten Publikation von 1953 in *Nature*: "It has not escaped our notice that the specific pairing we have postulated immediately suggests a possible copying mechanism for the genetic material."

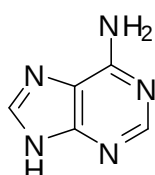
Zeichnen Sie Strukturen für die spezifischen Basenpaare, die in der DNA gefunden werden. Zeichnen Sie die Wasserstoffbrücken ein. Sie brauchen das Zucker-Phosphat-Gerüst nicht zu zeichnen.

- 4-3. Mutationen entstehen durch Basenpaarungen, die sich von den obigen unterscheiden.

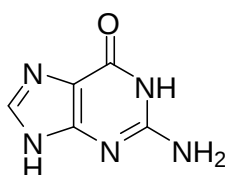
Zeichnen Sie die Strukturen von drei alternativen Basenpaaren.

- 4-4. Die Bildung von Purin- und Pyrimidinbasen in der Uratmosphäre der Erde aus HCN, NH₃ und H₂O konnte im Labor bestätigt werden.

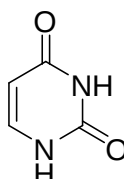
Geben Sie die Minimalzahl von HCN- und H₂O-Molekülen an, die für die Bildung der folgenden Verbindungen gebraucht werden.



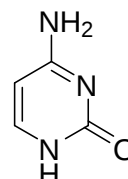
adenine



guanine



Uracil



cytosine

5. Säure-Base-Chemie

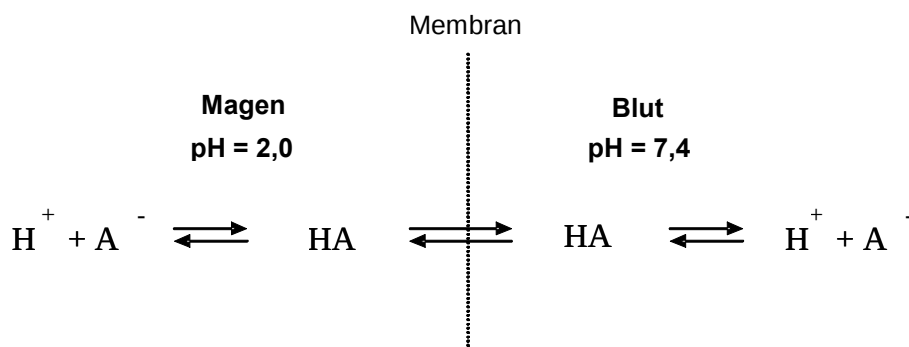
- 5-1. Berechnen Sie $c(H^+)$, $c(OH^-)$, $c(HSO_4^-)$ und $c(SO_4^{2-})$ in einer $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ Lösung von Schwefelsäure ($K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$ bei 25°C). In Ihrer Berechnung können Sie Massen- und Ladungsbilanzgleichungen verwenden. Geben Sie Ihr Ergebnis mit 2 signifikanten Stellen an. ($K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$).

- 5-2. Berechnen Sie das Volumen an 0,80 M NaOH Lösung, das Sie zu 250 mL einer wässrigen Lösung zugeben müssen, die 3,48 mL konzentrierte Phosphorsäure enthält, um einen Puffer mit pH = 7,4 zu erhalten. Geben Sie drei signifikante Stellen an.

(H₃PO₄ (aq), Reinheit = 85 % m/m, Dichte = 1,69 g/mL, M = 98,00 g/mol)

(pK₁ = 2,15, pK₂ = 7,20, pK₃ = 12,44).

Die Wirkung eines Medikaments hängt entscheidend davon ab, wie gut es in den Blutkreislauf aufgenommen wird. Dabei spielt die Säure-Base-Chemie eine entscheidende Rolle.



Nehmen Sie an, dass die ionische Form (A^-) eines schwach sauren Medikaments die Membran nicht durchdringen kann, während die neutrale Form (HA) die Membran frei passieren kann. Nehmen Sie weiterhin an, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, und die Konzentration von HA auf beiden Seiten identisch ist.

5-3. Berechnen Sie das Verhältnis der Gesamtkonzentration ($[\text{HA}] + [\text{A}^-]$) von Aspirin (Acetylsalicylsäure, $pK = 3,52$) im Blut zu der im Magen.

6. Elektrochemie

Wasser ist ein sehr stabiles Molekül. Auf der Erde kommt es im Überschuss vor, es ist essentiell für das Leben. Es wurde lange Zeit angenommen, dass es sich bei Wasser um ein chemisches Element handelt. Kurz nach der Erfindung des galvanischen Elementes um 1800 konnten Nicholson und Carlyle mit Hilfe der Elektrolyse Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzen.

6-1. Wasser kann als Oxidationsprodukt von Wassertstoff mit Sauerstoff angesehen werden. Daher kann Wasserstoff aus der Reduktion von Wasser gewonnen werden. Dazu wird eine wässrige Natriumsulfat-Lösung an einer Platin-Elektrode, die mit dem negativen Pol einer Batterie verbunden ist, verwendet. Die Lösung in der Nähe der Elektrode wird im Verlauf der Elektrolyse basisch.

Formulieren Sie die abgestimmte Halbreaktion der Reduktion von Wasser.

6-2. Es kann auch angenommen werden, dass Wasser durch die Reduktion von Sauerstoff mit Wasserstoff entsteht. Zurück gewonnen werden kann Sauerstoff durch die Oxidation von Wasser an der Pt-Elektrode, die mit dem positiven Pol verbunden wird.

Formulieren Sie die abgestimmte Halbreaktion für die Oxidation von Wasser.

6-3. Wenn Kupfer für die beiden Elektroden verwendet wird, bildet sich während zu Beginn der Elektrolyse nur an einer Elektrode ein Gas.

Formulieren Sie die Halbreaktion für die Elektrode, an der kein Gas entwickelt wird.

Eine andere Spezies in Lösung, die reduziert werden kann, ist das Natrium-Ion. Die Reduktion von Natrium-Ionen zu metallischem Natrium tritt in wässriger Lösung nicht auf, da das Wasser zuerst reduziert wird. 1807 entdeckte Humphrey Davy, dass Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid gewonnen werden kann.

- 6-4.** Verbinden Sie, unter Berücksichtigung der vorstehenden Sachverhalte, auf dem Antwortbogen die Halbreaktionen mit den zugehörigen Standardreduktionspotentialen in Volt durch Striche.

Reduktion von Kupferionen (Cu^{2+})	· ----- ·	+0,340
Reduktion von Sauerstoff	· ·	- 2,710
Reduktion von Wasser	· ·	- 0,830
Reduktion von Natriumionen (Na^+)	· ·	0,000
Reduktion von Wasserstoffionen	· ·	+1,230

Das Elektrodenpotential wird durch andere Reaktionen, die an und in der Nähe der Elektroden ablaufen, beeinträchtigt. Das Potential für die Cu^{2+}/Cu -Elektrode in einer 0,100 M Cu^{2+} -Lösung ändert sich durch die Bildung eines $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Niederschlages. Beantworten Sie die folgenden Aufgaben mit 3 signifikanten Stellen. Die Temperatur ist 25°C. Beachten Sie, dass $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ bei 25°C ist.

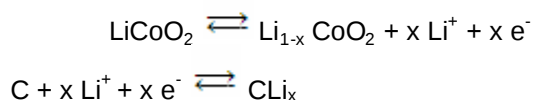
- 6-5.** Die Ausfällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ beginnt bei pH = 4,84.

Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

- 6-6.** Berechnen Sie das Standardreduktionspotential für $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

- 6-7.** Berechnen Sie das Elektrodenpotenzial bei pH = 1,00

Lithiumcobaltoxid und spezieller Kohlenstoff sind aktive Inhaltsstoffe für die positiven bzw. negativen Elektroden von wiederaufladbaren Lithiumbatterien. Während des Ladungs-/Entladungs-Zyklus treten folgende Halbreaktion auf.



Die gesamte Ladungsmenge die von einer Batterie gespeichert werden kann, wird in mAh gemessen. Eine 1500 mAh-Batterie kann 15 Stunden 100 Milliampère liefern.

- 6-8.** Graphit lagert zwischen seinen Schichten Lithium auf bestimmten Positionen ein (Interkalation). Nehmen Sie eine maximale 6:1 Kohlenstoff-zu-Lithium-Interkalationsstöchiometrie an. Berechnen Sie die theoretische Ladungskapazität von 1,00 Gramm Graphit, in den Lithium eingelagert ist. Antworten Sie in mAh/g mit 3 signifikanten Stellen.

7. Wasserstoff-Wirtschaft

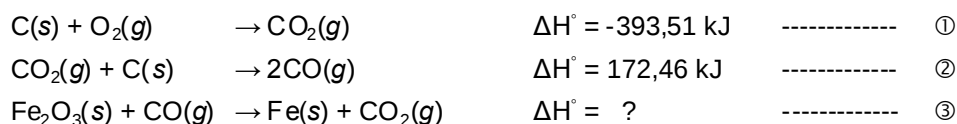
Wasserstoff hat, bezogen auf die Masse, eine größere Energiedichte als Kohlenstoff. Deshalb gab es historisch eine Entwicklung zu Brennstoffen mit höherem Wasserstoffgehalt: Kohle $\rightarrow$ Öl $\rightarrow$ Erdgas $\rightarrow$ Wasserstoff. Kosteneffiziente Produktion und sichere Lagerung von Wasserstoff sind zwei Haupthürden für die erfolgreiche Einführung einer Wasserstoff-Wirtschaft.

- 7-1.** Betrachten Sie einen Zylinder mit Wasserstoff bei 80 MPa und 25 °C mit.
Berechnen Sie mit Hilfe des Idealen Gasgesetz die Dichte (in kg/m³) von Wasserstoff in diesem Zylinder.
- 7-2.** Berechnen Sie das Verhältnis zwischen der gebildeten Wärme, wenn Wasserstoff verbrannt wird, und der gebildeten Wärme, wenn die gleiche Masse Kohlenstoff verbrannt wird.
 Der Unterschied kommt zum großen Ausmaß davon, dass das häufigste Wasserstoff-Nuklid keine Neutronen und Wasserstoff keine inneren Elektronenschalen hat. $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$.
- 7-3.** Berechnen Sie die theoretische maximale Arbeit, die bei der Verbrennung von 1 kg Wasserstoff (a), beim elektrischen Motor der mit Wasserstoff-Brennstoffzellen arbeitet, und (b) vom Wärmemotor, welcher zwischen 25°C und 300°C arbeitet, geliefert wird.
 Der Wirkungsgrad (geleistete Arbeit / absorbierte Wärme) einer idealen Wärmekraftmaschine, die zwischen T_{kalt} und T_{heiss} läuft ist gegeben durch $[1 - T_{\text{kalt}}/T_{\text{heiss}}]$.
- $S_{298}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J/(K mol)}$
 $S_{298}^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J/(K mol)}$
 $S_{298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J/(K mol)}$.
- Wie lange und mit welchem Strom wird der elektrische Motor laufen, wenn die Brennstoffzelle mit 1 W und bei Standardpotenzialdifferenz arbeitet?

8. Die Chemie der Eisenoxide

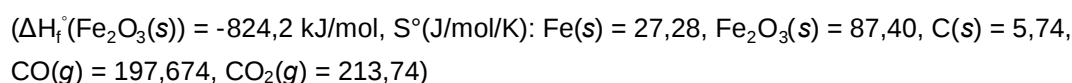
Der Atomkern von Eisen ist der stabilste aller Elemente und reichert sich im Zentrum von roten Riesen-Sternen an. Dort findet auch die Kernsynthese vieler lebenswichtiger Elemente (wie C, N, O, P, S, usw.) statt. Das führt dazu, dass Eisen unter den schweren Elementen ziemlich häufig im Universum vorkommt. Eisen ist auch auf der Erde sehr häufig.

- 8-1.** Die Technologie der Eisenreduktion war einer der Schlüsselschritte in der Entwicklung der menschlichen Zivilisation. Die wichtigsten Reaktionen im Hochofen sind hier zusammengefasst:



- 8-1-1.** Geben Sie das Reduktionsmittel in jeder Reaktion an.

- 8-1-2.** Stimmen Sie die Gleichung von Reaktion ③ ab, und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ③ bei 1200 °C.

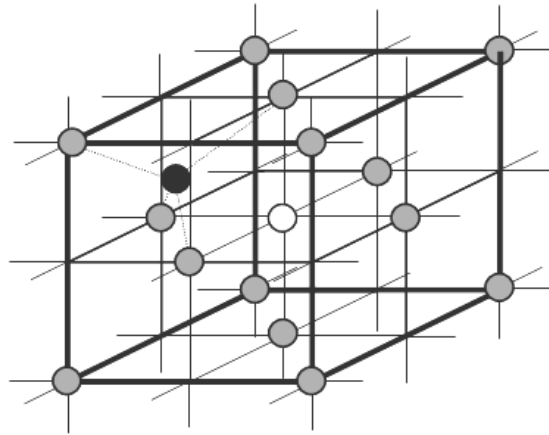


- 8-2.** Bei der Herstellung von Celadon Porzellan, wird Fe_2O_3 einem Holzkohleofen teilweise zu Fe_3O_4 und FeO reduziert. Die Menge der verschiedenen Oxide soll im Zusammenhang mit der „mystischen“ Farbe des Celadon Porzellans stehen.



in

Fe_3O_4 (Magnetit) ist ein Mischoxid, das Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen enthält. Er gehört zu einer Klasse von Verbindungen mit der allgemeinen Formel AB_2O_4 . Die Oxid-Ionen sind in einem kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet. Die Abbildung zeigt die Oxid-Ionen (graue Kreise) und Plätze, die von zweiwertigen A-Kationen, oder dreiwertigen B-Kationen eingenommen werden können. Der schwarze Kreis steht für eine Tetraederlücke, der weiße Kreis für eine Oktaederlücke.



- 8-2-1.** Wie viele Oktaederlücken gibt es in einer AB_2O_4 Einheitszelle? Manche Oktaederlücken werden mit angrenzenden Einheitszellen geteilt.

AB_2O_4 kann eine normale oder eine inverse Spinell-Struktur annehmen. Bei einer normalen Spinell-Struktur besetzen zwei B-Ionen zwei Oktaederlücken und ein A-Ion eine der Tetraederlücken. In einer inverse Spinell-Struktur besetzt eines der B-Ionen eine Tetraederlücke, während das verbleibende B-Ion und das A-Ion Oktaederlücken besetzen.

- 8-2-2.** Welchen Prozentsatz der verfügbaren Tetraederlücken im Fe_3O_4 -Gitter besetzen entweder die Fe^{2+} oder die Fe^{3+} -Ionen?

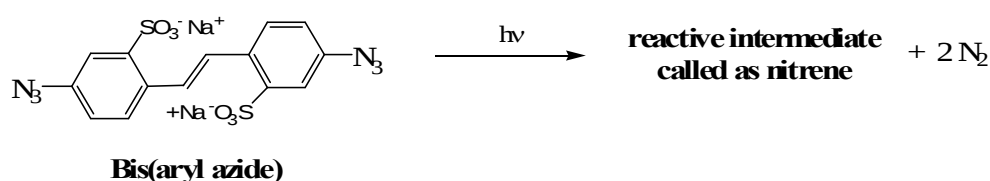
- 8-2-3.** Fe_3O_4 hat eine inverse Spinell-Struktur.

Zeichnen Sie das Schema der Kristallfeldaufspaltung von Fe^{2+} und füllen Sie die Elektronen ein. Die Paarungsenergie der Elektronen ist größer als die Aufspaltung im Oktaederfeld.

9. Photolithographische Prozesse

Photolithographie findet in der Halbleiter-Technik Verwendung, um Muster von einer Photomaske auf eine Materieoberfläche aufzubringen. Bei einem typischen photolithographischen Prozess wird Licht durch eine Maske, die einen bestimmten Leiterkreis definiert, auf einen Siliziumwafer geschickt, der mit einer lichtempfindlichen Schicht bedeckt ist.

- 9-1.** Die frühen lichtempfindlichen Substanzen basierten auf einer Photochemie, bei der reaktive Zwischenverbindungen aus Bis(arylaziden) entstehen. Die Musterbildung wird durch die Reaktion der Nitrene möglich, die aus den Aziden entstehen.

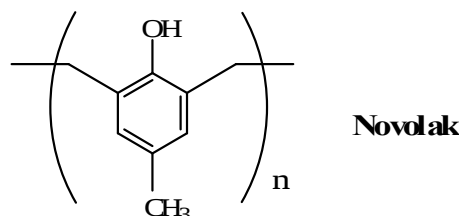


- 9-1-1.** Zeichnen Sie zwei mögliche Grenzstrukturen (Lewis Strukturen) von $\text{CH}_3\text{-N}_3$, der einfachsten Verbindung mit derselben aktiven funktionellen Gruppe wie Bis(arylazid). Weisen Sie den Grenzstrukturen formale Ladungen zu.

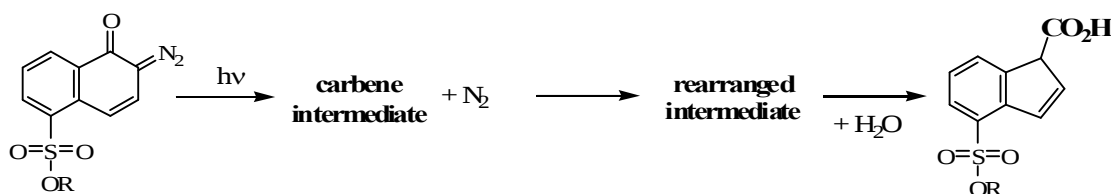
- 9-1-2.** Zeichnen Sie die Lewis Struktur von Nitren, das aus $\text{CH}_3\text{-N}_3$ entsteht.

- 9-1-3.** Zeichnen Sie die Strukturen zweier möglicher Produkte für eine Reaktion von Nitren (aus $\text{CH}_3\text{-N}_3$) mit Ethylengas (CH_2CH_2).

- 9-2.** Man verwendet Säuren, um die Löslichkeit von lichtempfindlichen Substanzen, die Novolak-Polymere enthalten, zu ändern. Die Säurekomponente kann photochemisch aus Diazonaphthochinon dargestellt werden. Tatsächlich sind die Novolaks die erfolgreichen Repräsentanten lichtempfindlicher Substanzen der modernen Mikroelektronik.



Bei einer Bestrahlung zersetzen sich Diazonaphthochinone photochemisch, gefolgt von einer Umlagerung und anschließender Bildung einer Carbonsäure.

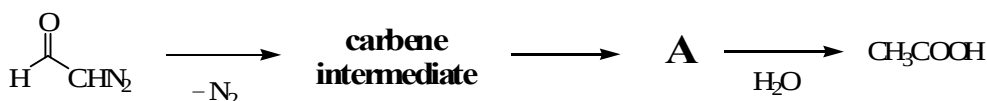


Diazonaphthochinon-Derivat

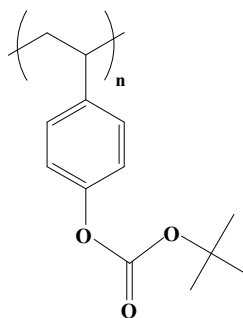
- 9-2-1.** Zeichnen Sie drei Grenzstrukturen (Lewis Strukturen) von Diazoacetaldehyd (siehe unten), der einfachsten Verbindung mit derselben aktiven funktionellen Gruppe wie Diazonaphthochinon. Berücksichtigen Sie formale Ladungen in den Grenzstrukturen.



- 9-2-2.** Zeichnen Sie eine Lewis Struktur der neuformierten Zwischenverbindung **A** (s. unten), die aus Diazoacetaldehyd nach Verlust von N_2 entsteht. Verbindung **A** genügt der Oktettregel (nach Lewis) und reagiert mit Wasser zu Essigsäure CH_3CO_2H .

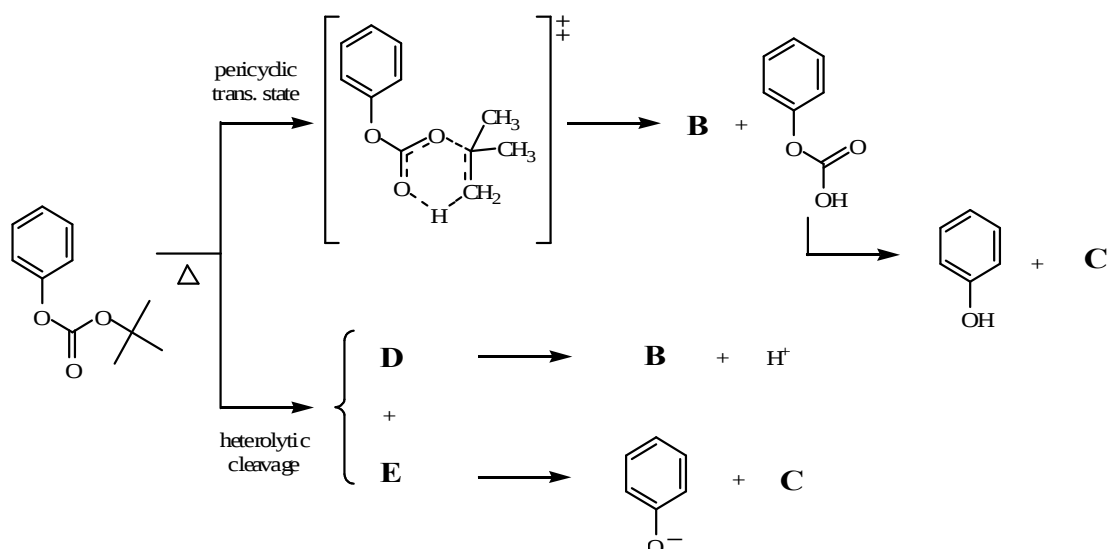


- 9-3.** Moderne lichtempfindliche Substanzen wurden 1982 durch „chemische Verstärkung“ entdeckt. Die am häufigsten verwendete chemische Verstärkung beruht auf der säurekatalysierten Entfernung von Schutzgruppen von Poly(*p*-hydroxystyren) Harzen, die mit verschiedenen säureempfindlichen Schutzgruppen (z.B. *t*-butoxycarbonyl, *t*-BOC) geschützt wurden.



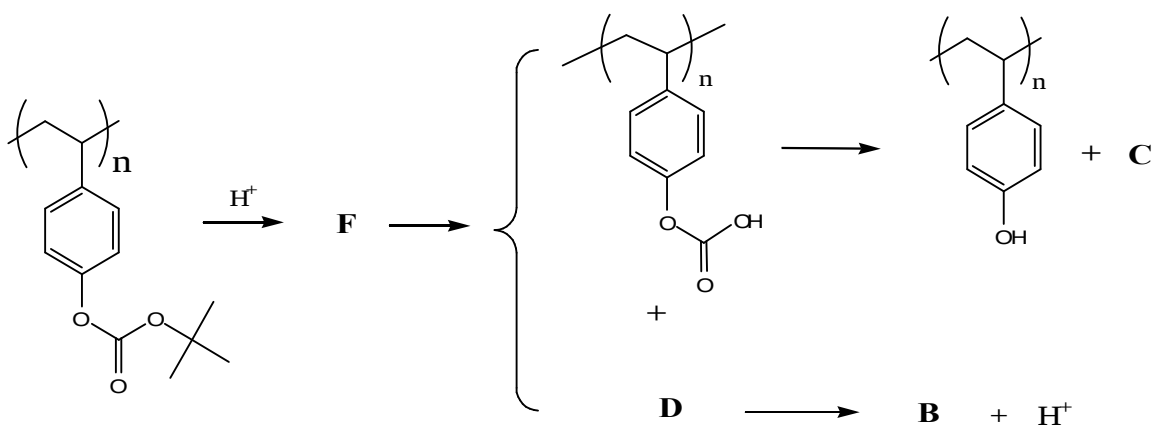
Die thermische Zersetzung der Carbonatester selbst beginnt normalerweise erst oberhalb 150°C .

- 9-3-1.** Zwei mögliche Mechanismen dieser Zersetzung wurden vorgeschlagen, die beide eine relativ hohe Aktivierungsenergie haben.
Zeichnen Sie die entsprechenden Zwischenverbindungen und Produkte für diese Reaktion:



9-3-2. In Gegenwart von Spuren einer Säure kann die Temperatur auf unter 100°C herabgesetzt werden.

Zeichnen Sie die Strukturformel der erwarteten Zwischenverbindung **F** des folgenden Verstärkungsprozesses, der auf der Verwendung von *t*-BOC beruht.



10. Naturprodukte – Strukturaufklärung

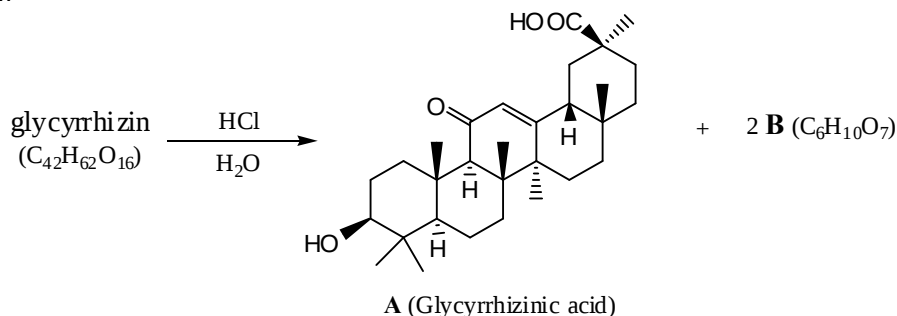
Der Geschmacksstoff aus Süßholzwurzeln ist 50 – 150 mal süßer als Rohrzucker.

Die wichtigste und häufigste Verbindung, die für die Süße und für verschiedene medizinische Effekte verantwortlich ist, ist Glycyrrhizin ($\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$).

Glycyrrhizin benötigt zur vollständigen Neutralisation drei Äquivalente NaOH.

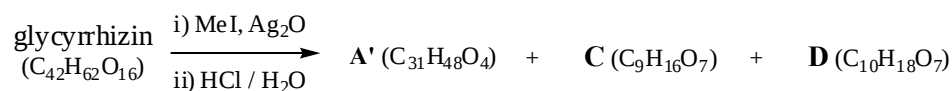
Wenn man Glycyrrhizin sauer hydrolysiert, erhält man Glycyrrhizin Säure (**A** ($\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$)) und **B** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$) im molaren Verhältnis 1: 2 (Abbildung 1).

Abbildung 1.



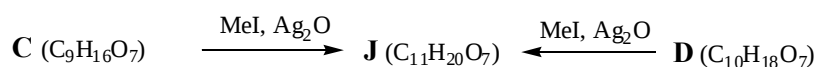
Methyliert man Glycyrrhizin mit Methyljodid (MeI) an jeder möglichen Position und hydrolysiert anschließend, entstehen als Hydrolyseprodukte **A'** (Methylglycyrrhizinat), **C** und **D** (Abbildung 2). B, C und D sind Mischungen von Anomeren.

Abbildung 2.



Methylierung von **C** und **D** mit MeI liefert die gleiche Mischung von isomeren Verbindungen **J** (Abbildung 3).

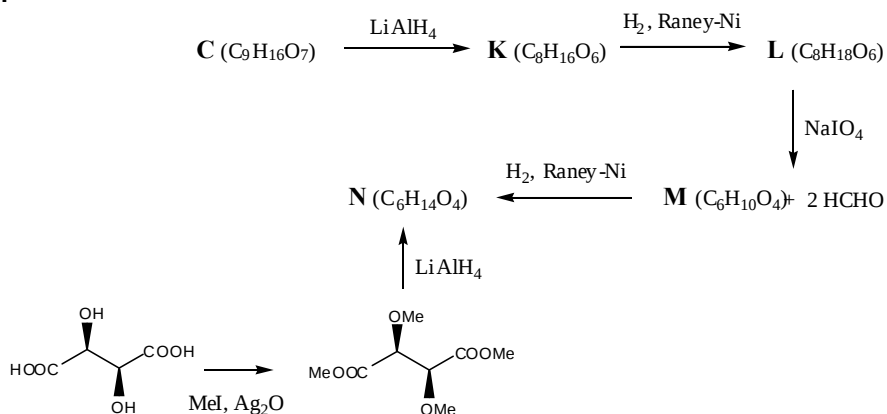
Abbildung 3.



Reduziert man **C** mit LiAlH_4 , entsteht **K**. **L** entsteht durch Reduktion von **K**. Bei der oxidativen Spaltung von vicinalen Diolen mit NaIO_4 werden aus **L** die Verbindung **M** und 2 Äquivalente Formaldehyd (Methanal) gebildet. Die Reduktion von **M** liefert **N**. Die Struktur und die Stereochemie von **N** wird durch folgende Synthese bestätigt: D-(-)-Weinsäure wird methyliert und anschließend reduziert (Abbildung 4).

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **L** zeigt zwei deutliche Signale für die Methylgruppen. (Verbindung **L** zeigt keinerlei Symmetrie).

Abbildung 4.



10-1. Vervollständigen Sie die Strukturformeln für **L**, **M** und **N** in den Antwortbogen.

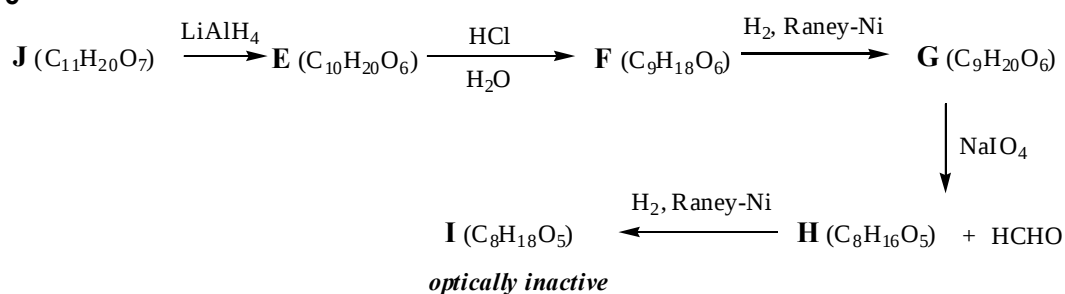
10-2. Wieviele Strukturen von **C** sind möglich?

Vervollständigen Sie die möglichen Strukturformeln für **C**.

Zur Bestimmung der richtigen Struktur von **C** folge man dem folgenden Reaktionsschema:

J wird zu **E** reduziert. Die saure Hydrolyse von **E** liefert **F**. Reduktion von **F** ergibt **G**. **G** wird mit NaIO_4 zu **H** und einem Äquivalent Formaldehyd (Methanal) oxidiert. **I** erhält man durch Reduktion von **H**. Unter all den Verbindungen **A** bis **I** ist nur **I** optisch inaktiv (Abbildung 5).

Abbildung 5



10-3. Vervollständigen Sie die Strukturen von **G** und **I**.

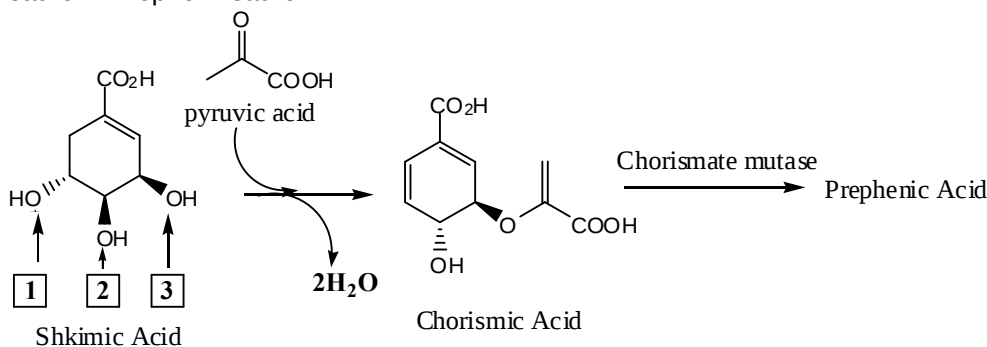
10-4. Welche der Strukturen von **C**, die Sie in **10-2** gezeichnet haben, ist die richtige?

10-5. Vervollständigen Sie die Strukturformeln für **B**, **D** und **J**.

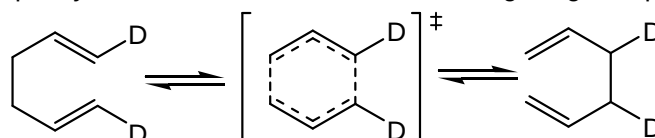
10-6. Vervollständigen Sie die Strukturformel für *Glycyrrhizin*.

11. Enzymreaktion

Die Biosynthese der Shikimiksäure ist ein wichtiger Schritt in der Bildung von Aminosäuren, Alkaloiden und heterocyclischen Naturprodukten. In der Natur wird Shikimiksäure in einer Reihe von enzymatischen Reaktionen in Chorismiksäure umgewandelt. Die Chorismat-Mutase katalysiert bei der Biosynthese von aromatischen Aminosäuren wie Tyrosin und Phenylalanin die Umwandlung von Chorismiksäure in Prepheniksäure.



- 11-1.** Bei der Umwandlung von Shikimiksäure zur Chorismiksäure erfolgt eine Dehydratation (Wasserabspaltung). Wählen Sie die Hydroxylgruppe der Shikimiksäure aus, die bei der Dehydratation im Verlauf der obigen Reaktionen abgespalten wird.
- 11-2.** Chorismat-Mutase wandelt Chorismiksäure in Prepheniksäure um, wobei die Summenformel nicht geändert wird. Chorismiksäure wird zu Prepheniksäure durch eine Claisen-Umlagerung, eine konzertierte pericyclische Reaktion, die wie die unten gezeigte Cope-Umlagerung verläuft.

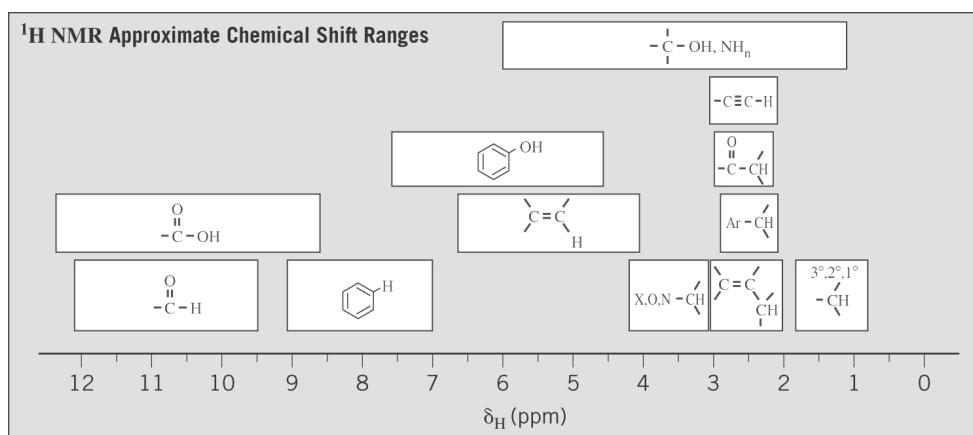


Es stehen folgende spektroskopische Daten zur Verfügung:

^1H -NMR (D_2O , 250 MHz): δ 6,01 (2H, d, $J = 10,4$ Hz), 5,92 (2H, dd, $J = 10,4$, 3,1 Hz), 4,50 (1H, t, $J = 3,1$ Hz), 3,12 (2H, s). Beachten Sie, dass es in der Prepheniksäure drei Protonen gibt, die durch D_2O bereits ausgetauscht worden sind. Außerdem gibt es zwei Protonen bei δ 3,12, die langsam durch D_2O ausgetauscht werden.

^{13}C -NMR (D_2O , 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (für zwei identische C-Atome), 127 (für zwei identische C-Atome), 65, 49, 48.

δ , chemische Verschiebung; H, Integrationen; d, Dublett; dd, dublettiertes Dublett; J, Kopplungskonstante; t, Triplett; s, Singulett

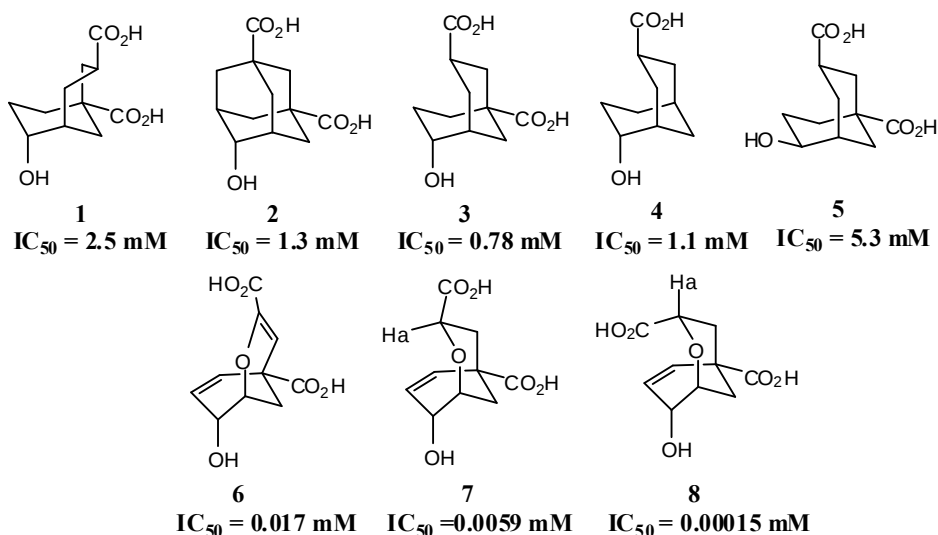


Schlagen Sie die Struktur für Prepheniksäure vor.

Man nimmt an, dass die Chorismat-Mutase den Übergangszustand (transition state, TS) der Claisen-Umlagerung stabilisiert. Daher ist sie ein interessantes Ziel für das Inhibitor Design. Inhibitoren, genannt „Transition state Analoga“ (TSA) ähneln dem Übergangszustand (z.B. die Spezies in “[]” oben) und werden “designed”, damit sie die aktive Stelle besetzen. Verschiedene Inhibitoren wurden “de-

signed" und synthetisiert, darunter acht Inhibitoren, die sich als wirksame Inhibitoren für dieses Enzym erwiesen.

Der Inhibitor ist umso besser je niedriger der IC_{50} -Wert ist (Inhibitorkonzentration bei 50% Enzymaktivität).



11-3. Wählen Sie auf dem Antwortbogen alle richtigen Aussagen aus, die den Strukturen und IC_{50} -Werten der obigen Inhibitoren entsprechen. Eine Veränderung des IC_{50} -Wertes um das 5-fache wird als bedeutend angesehen.

- (a) Die Konfiguration der Hydroxylgruppe spielt eine wichtige Rolle im Übergangszustand (TS) und im Inhibitor-Design
- (b) Die Anwesenheit beider Carboxylgruppen ist wichtig im Übergangszustand (TS) und im Inhibitor-Design
- (c) Der Übergangszustand der Reaktion enthält zwei Sechsringe mit einer Sessel- und einer Twistboot-Konformation
- (d) **7** und **8** kann man im $^1\text{H-NMR}$ an den H_a -Signale unterscheiden.

11-4. Zeichnen Sie den Übergangszustand (TS) für die Umwandlung von Chorismiksäure in Prepheniksäure. Berücksichtigen Sie dabei die TSA Strukturen und ihre IC_{50} -Werte

11-5. Chorismat-Mutase beschleunigt die Umwandlung von Chorismiksäure in Prepheniksäure um $1,0 \times 10^6$ fache gegenüber der unkatalysierten thermischen Reaktion bei 25°C , indem sie die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt.

Berechnen Sie die Abnahme der Aktivierungsenergie der Chorismat-Mutase bei 25°C .

Für die thermische Umwandlung der Chorismiksäure in Prepheniksäure ist $\Delta H^\ddagger_{\text{uncat}}$ ist $86\,900 \text{ J/mol}$.

Bei welcher Temperatur wird die Geschwindigkeit der *unkatalysierten* thermischen Umwandlung gleich sein wie die Geschwindigkeit der *enzymkatalysierten* Umwandlung bei 25°C , unter der Annahme, dass $E_a = \Delta H^\ddagger$.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1. Avogadro-Zahl

$$1-1. \quad E_{\text{kin}, 300\text{K}} = \frac{m}{2} \cdot v^2 = \frac{V_{\text{Kugel}} \cdot \rho_{\text{Wasser}}}{2} \cdot v^2 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m})^3 \cdot 1 \text{ g/cm}^3 \cdot (0,5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s})^2 / 2$$

$$E_{\text{kin}, 300\text{K}} = 6,54 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

- 1-2. Die durchschnittliche kinetische Energie der Argonatome ist die gleiche wie die der Wassertropfen. Die kinetische Energie bei 0 K ist 0 J. Wegen der Linearität gilt $E_{\text{kin}} = a \cdot T$. Dabei ist a die kinetische Energie eines Argonatoms pro 1 K.

$$a = \frac{E_{\text{kin}}}{T} = \frac{6,54 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{300 \text{ K}} = 2,18 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

S = spezifische Wärme von Argon, N = Anzahl der Atome in 1 g Argon

$$S = a \cdot N \quad N = \frac{0,31 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}}{2,18 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} = 1,42 \cdot 10^{22} / \text{g}$$

$$N_A = 40 \text{ g/mol} \cdot N \quad N_A = 5,68 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Lösung Aufgabe 2. Nachweis von Wasserstoff

$$2-1. \quad \text{Masse eines typischen Sterns} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (7 \cdot 10^8 \text{ m})^3 \cdot 1,4 \text{ g/(10}^{-6} \text{ m}^3) = 2,01 \cdot 10^{33} \text{ g}$$

$$\text{Masse der Protonen in einem typ. Stern} = 2,01 \cdot 10^{33} \text{ g} \cdot (3/4 + 1/8) = 1,76 \cdot 10^{33} \text{ g}$$

$$\text{Anzahl der Protonen in einem typ. Stern} = 1,76 \cdot 10^{33} \text{ g} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / \text{g} = 1,06 \cdot 10^{57}$$

$$\text{Anzahl der stellaren Protonen im Universum} = 1,06 \cdot 10^{57} \cdot 10^{23} \approx 1 \cdot 10^{80}$$

$$2-2. \quad \Delta E(2 \rightarrow 3) = C \cdot (1/4 - 1/9) = 0,1389 \cdot C \quad \text{wobei } \lambda(2 \rightarrow 3) = 656,3 \text{ nm ist}$$

$$\Delta E(1 \rightarrow 2) = C \cdot (1/1 - 1/4) = 0,75 \cdot C$$

$$\lambda(1 \rightarrow 2) = 656,3 \text{ nm} \cdot 0,1389 / 0,75 \quad \lambda(1 \rightarrow 2) = 121,5 \text{ nm}$$

$$2-3. \quad T = \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mK}}{121,5 \cdot 10^9 \text{ m}} \quad T = 2,39 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$2-4. \quad \lambda = \frac{v_{\text{Licht}}}{f} \quad \lambda = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,42 \cdot 10^9 / \text{s}} = 0,211 \text{ m} \quad T = \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mK}}{0,211 \text{ m}} \quad T = 0,014 \text{ K}$$



Lösung Aufgabe 3. Interstellare Chemie

$$3-1. \quad k_{\text{des}} = A \cdot e^{-E_{\text{des}} / RT} = e^{-12000 / (8,314 \cdot 20)} = 4,55 \cdot 10^{-20} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Oberflächenverweilzeit} = 1/k_{\text{des}} = 2,20 \cdot 10^{19} \text{ s} \approx 7 \cdot 10^{11} \text{ Jahre}$$

3-2. Es muss die Distanz $x = \pi \cdot r = 314 \text{ nm}$ zurückgelegt werden.

$$k_{\text{mig}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-6000/(8,314 \cdot 20)} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Zeit zwischen 2 Sprüngen} = 1/k_{\text{mig}} = 4687 \text{ s}$$

$$\text{benötigte Zeit für die Distanz } x = (314 \text{ nm}/0,3 \text{ nm}) \cdot 4687 \text{ s} = 4,91 \cdot 10^6 \text{ s} \approx \mathbf{57 \text{ Tage}}$$

3-3. $k(20 \text{ K}) / k(300 \text{ K}) = e^{-E(1/20\text{K} - 1/300\text{K})/R} = 1,76 \cdot 10^{-49}$

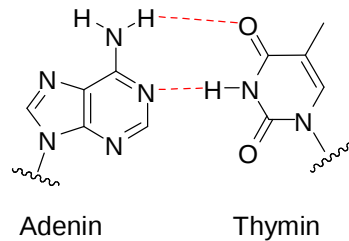
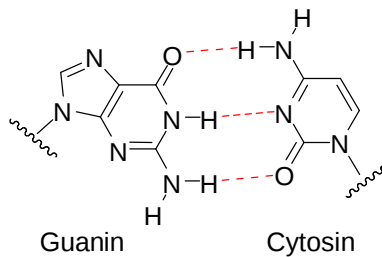
Die Formaldehydbildung findet mit einer Geschwindigkeit von $1,76 \cdot 10^{-49}$ Molekülen/aktiver Stelle/s $\approx 5,6 \cdot 10^{-42}$ Moleküle/aktiver Stelle/Jahr statt.

3-4. (a) (b) (c) (a, b) (a, c) **(b, c)** (a, b, c)

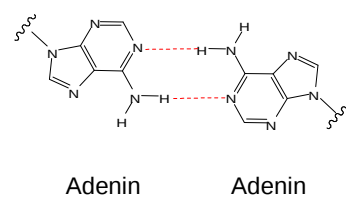
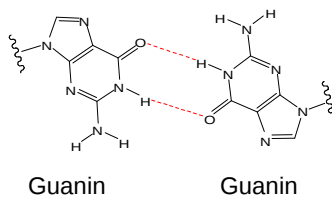
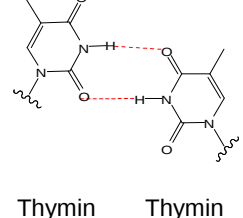
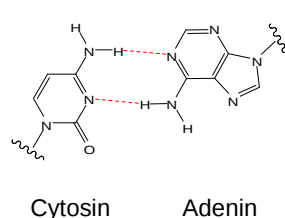
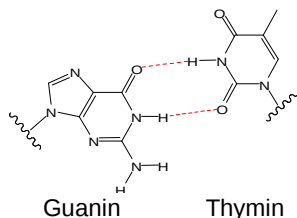
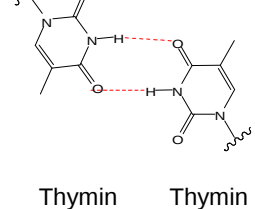
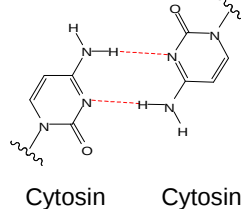
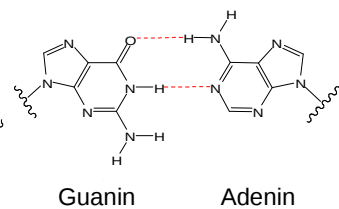
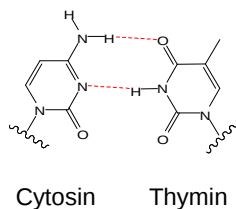
Lösung Aufgabe 4. Die Chemie der DNA

4-1. $n(\text{H}) = 45$ $n(\text{P}) = 4$ $n(\text{H})/n(\text{P}) = 11,3 \% \text{H} = \frac{45 \cdot 1,008}{1323,72} \cdot 100\% = \mathbf{3,43\%}$

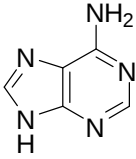
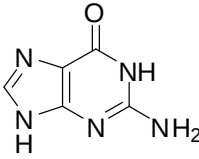
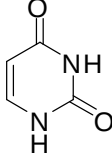
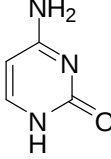
4-2.



4-3. Drei Bilder der folgenden neun Möglichkeiten:



4-4.

				
	adenine	guanine	Uracil	cytosine
HCN	(5)	(5)	(4)	(4)
H ₂ O	(0)	(1)	(2)	(1)

Lösung Aufgabe 5. Säure-Base-Chemie

5-1. Der erste Protolyseschritt ist fast vollständig, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0$ kann erstmal angenommen werden

$$(1) \quad K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)} \quad \text{mit } c(\text{H}^+) < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L (aus H}_2\text{SO}_4\text{)}$$

$$\frac{c(\text{HSO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)} > 16000 \quad \text{d.h. der zweite Protolyseschritt ist auch fast vollständig}$$

$$\text{Massenbilanz: } c(\text{H}_2\text{SO}_4) + c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-7} \\ \Rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{Ladungsbilanz } c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_4^-) + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) \\ = (0 + 2 \cdot 10^{-7} + 10^{-14} \text{ mol/L} / c(\text{H}^+)) \text{ mol/L} \\ \Rightarrow c(\text{H}^+) = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}, \quad c(\text{OH}^-) = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{mit (1)} \quad c(\text{HSO}_4^-) = \frac{2,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7}}{1,2 \cdot 10^{-2}} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$5-2. \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,85 \cdot 3,48 \text{ mL} \cdot 1,69 \text{ g/mL} \cdot 1 \text{ mol/98,00 g} = 51,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Bei pH = 7 liegen in der Lösung hauptsächlich H_2PO_4^- - und HPO_4^{2-} - Ionen vor.

$$n(\text{NaOH}) \text{ um } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ in } \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ zu verwandeln: } V_1 = 51,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,8 \text{ mol/L} = 63,75 \text{ mL}$$

Um pH = 7,4 zu erreichen, muss H_2PO_4^- in HPO_4^{2-} umgewandelt werden:

	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
zu Beginn in mmol	51,0 x 0	x = zugefügtes NaOH
am Ende	51,0 - x 0 x	
7,4 = 7,2 + lg	$\frac{x}{51,0 \text{ mmol} - x}$	x = 31,27 mmol

$$V_2 = 31,27 \text{ mmol} / (0,80 \text{ mol/L}) = 39,09 \text{ mL}$$

$$V_1 + V_2 = 102,84 \text{ mL} \approx \mathbf{103 \text{ mL}}$$

$$5-3. \quad \text{pK} = 3,52 \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \lg(c(\text{A}^-)/c(\text{HA}))$$

$$c(\text{A}^-)/c(\text{HA}) = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)}$$

$$\text{im Blut pH} = 7,4 \quad c(\text{A}^-)/c(\text{HA}) = 10^{3,88} = 7586$$

$$\frac{c(\text{A}^-) + c(\text{HA})}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} + 1 = 7587$$

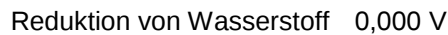
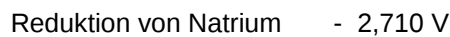
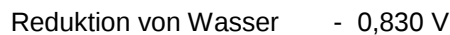
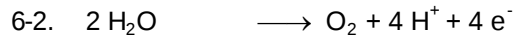
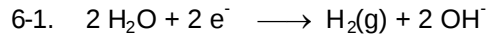
im Magen pH = 2 $c(A^-)/c(HA) = 3,02 \cdot 10^{-2}$

$$\frac{c(A^-) + c(HA)}{c(HA)} = 1,03$$

Verhältnis

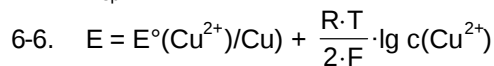
$$7587/1,03 = 7366$$

Lösung Aufgabe 6. Elektrochemie



$$K_{sp} = c(Cu^{2+}) \cdot c(OH^-)^2 = 0,100 \cdot (6,92 \cdot 10^{-10})^2$$

$$K_{sp} = 4,79 \cdot 10^{-20}$$



$$= 0,340 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{K_{sp}}{c^2(OH^-)}$$

für das Standardpotential von $Cu(OH)_2(s) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s) + 2 OH^-$ gilt $c(OH^-) = 1,00 \text{ mol/L}$

$$E = E^\circ(Cu(OH)_2/Cu) = 0,340 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_{sp}$$

$$E^\circ(Cu(OH)_2/Cu) = -0,231 \text{ V}$$

6-7. Es findet kein Niederschlag von $Cu(OH)_2$ statt.

$$E = 0,340 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln 0,100$$

$$E = +0,310 \text{ V}$$

6-8 1g Kohlenstoff sind 0,833 mol Kohlenstoff.

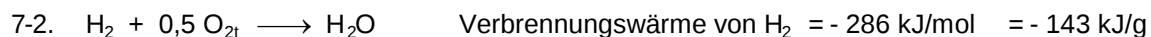
0,833 mol Kohlenstoff lagern 0,139 mol Lithium ein.

Um 0,139 mol Lithium einzulagern werden $0,139 \text{ mol} \cdot F = 1340 \text{ C}$ benötigt, die auch wieder abgegeben werden können.

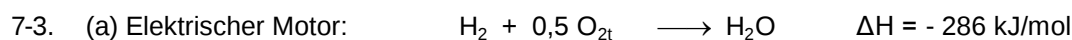
$$1340 \text{ C/g} = 1349 \text{ As/g} = 1340 \cdot 1000 \text{ mA} \cdot 3600^{-1} \text{ h/g} = 372 \text{ mAh/g}$$

Lösung Aufgabe 7. Wasserstoff-Wirtschaft

7-1 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$ $\rho = \frac{80 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} \text{ kg/m}^3$ $\rho = 64,6 \text{ kg/m}^3$



$$(\text{Verbrennungswärme von } H_2/g) / (\text{Verbrennungswärme von C/g}) = 4,3$$



$$\Delta S = (70 - 131 - 205/2) \text{ J/K/mol} = 163,5 \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G = - 237,3 \text{ kJ/mol} = - 118,7 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg}$$

$$W_{\max} = 1 \text{ kg} \cdot (-118,7 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg})$$

$$W_{\max} \approx -12 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

(b) Verbrennung von H_2 :

$$= (1 - 293/573) \cdot (-143 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg}) \cdot 1 \text{ kg}$$

$$- W_{\text{max, Brennstoffzelle}} = 12 \cdot 10^4 \text{ kJ} = 1 \text{ W} \cdot t$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad \text{mit } n = 2$$

$$E = -\Delta G / (n \cdot F) = \frac{237,3 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96,485 \text{ kC/mol}} = 1,23 \text{ V}$$

$$I = 1 \text{ W} / 1,23 \text{ V}$$

$$W_{\text{max}} = \text{Wirkungsgrad} \cdot \Delta H_{\text{Verbrennung}}$$

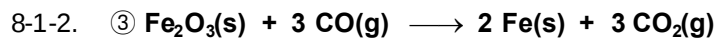
$$W_{\text{max}} = -6,9 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

$$t = 1,2 \cdot 10^8 \text{ s}$$

$$I = 0,81 \text{ A}$$

Lösung Aufgabe 8. Die Chemie der Eisenoxide

8-1-1. ① C ② C ③ CO



$$\Delta H_f^\circ(CO) = 0,5 \cdot (172,46 - 393,51) \text{ kJ/mol} = -110,525 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) = -824,2 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{③}}^\circ &= 3 \cdot \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) - \Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(CO(g)) \\ &= [3 \cdot (-393,51) - (-824,2) - 3 \cdot (-110,525)] \text{ kJ} \approx -24,8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{③}}^\circ = (2 \cdot 27,28 + 3 \cdot 213,74 - 87,4 - 3 \cdot 197,674) \text{ J/K} = 15,36 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_{\text{③}}^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -24,8 \text{ kJ} - 15,36 \text{ J/K} \cdot 1 \text{ kJ/1000 J} \cdot 1473,15 \text{ K} = -47,43 \text{ kJ}$$

$$K = e^{(-\Delta G^\circ / RT)} = e^{(47430 \text{ J} / (8,314 \text{ J/K} \cdot 1473,15 \text{ K}))} \quad K = 48$$

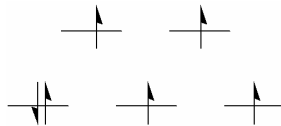
8-2-1. $1 + \frac{1}{4} \cdot 12 = 4$

8-2-2. Die gezeichnete Einheitszelle repräsentiert eine Fe_2O_3 -Einheit und hat 8 Tetraederlücken.

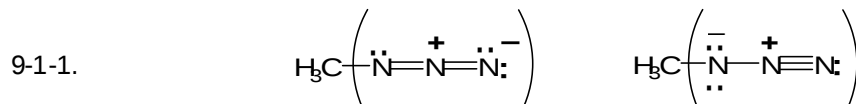
Eine davon ist mit einem Fe^{2+} (normaler Spinell) oder einem Fe^{3+} (inverser Spinell) besetzt:

12,5 %

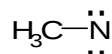
8-2-3.



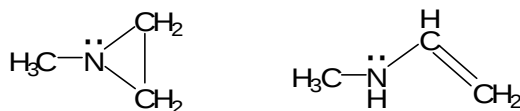
Lösung Aufgabe 9. Photolithographische Prozesse



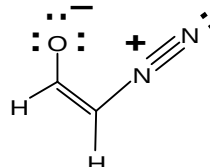
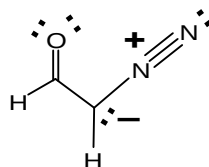
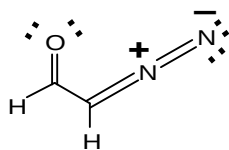
9-1-2.



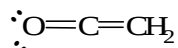
9-1-3.



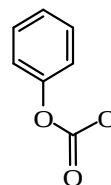
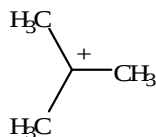
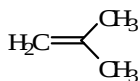
9-2-1



9-2-2.



9-3-1.



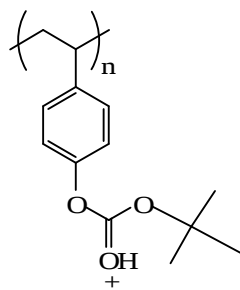
B

C

D

E

9-3-2.



F

Lösung Aufgabe 10.

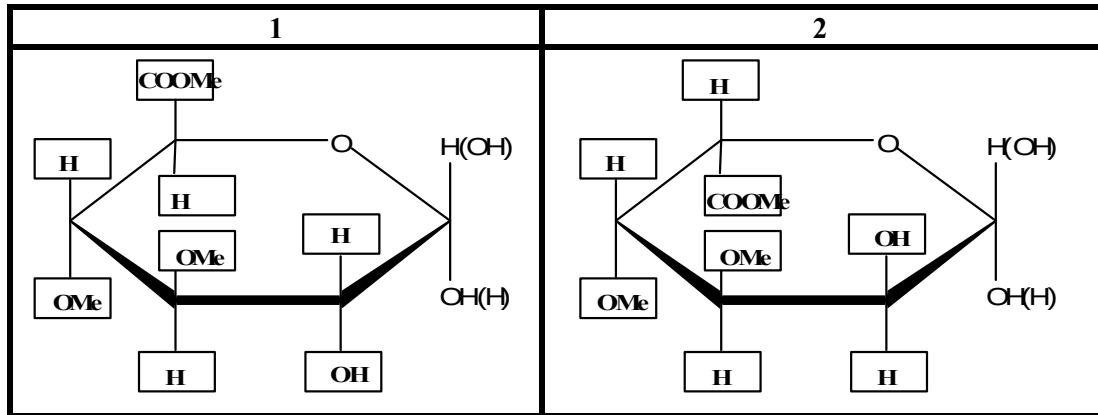
Naturprodukte – Strukturaufklärung

10-1.

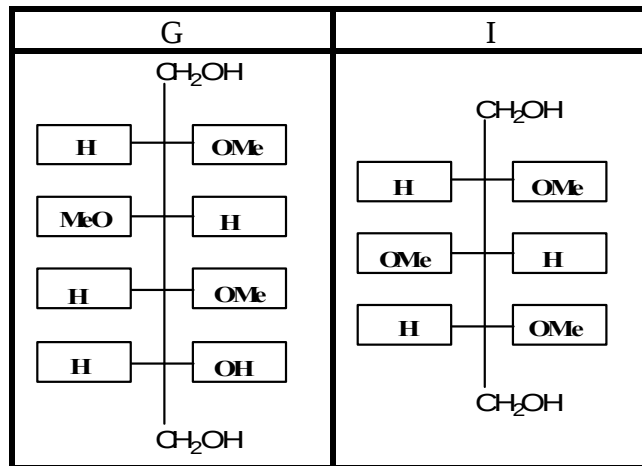
N	M	L

10-2. Anzahl möglicher Strukturen = 2

10-2.

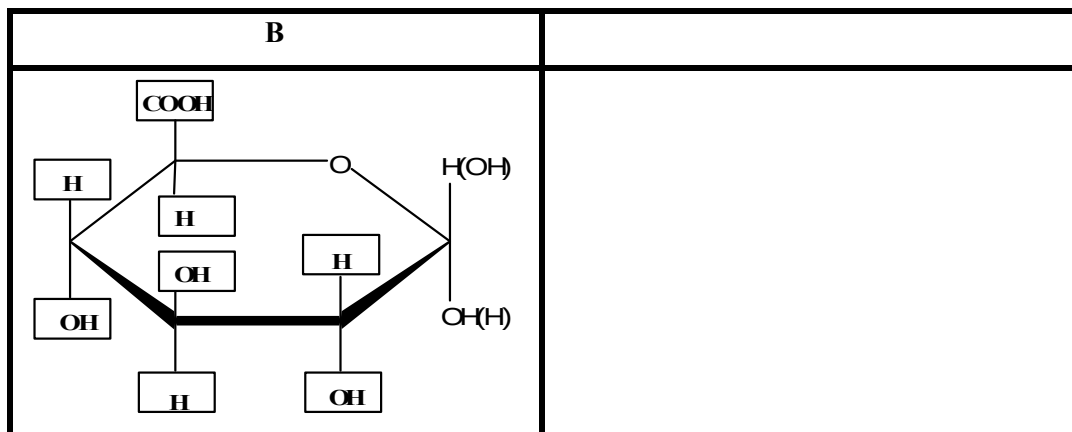


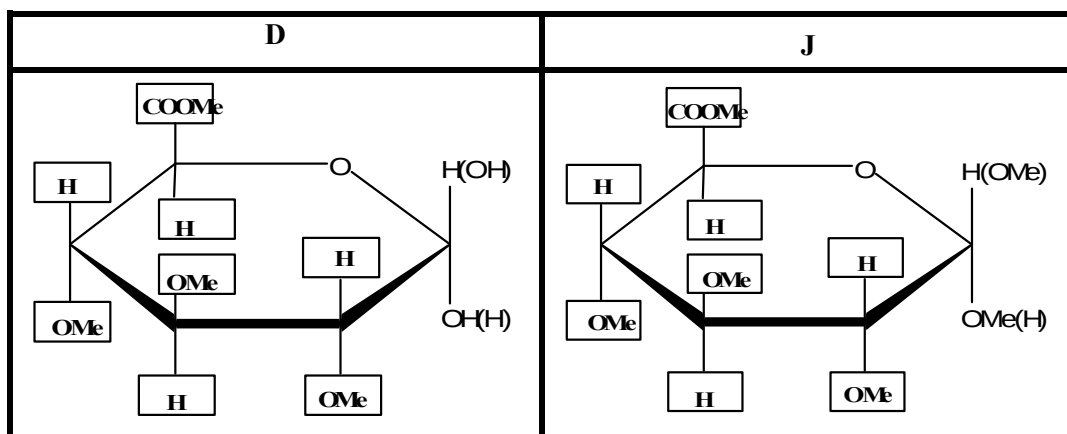
10-3.



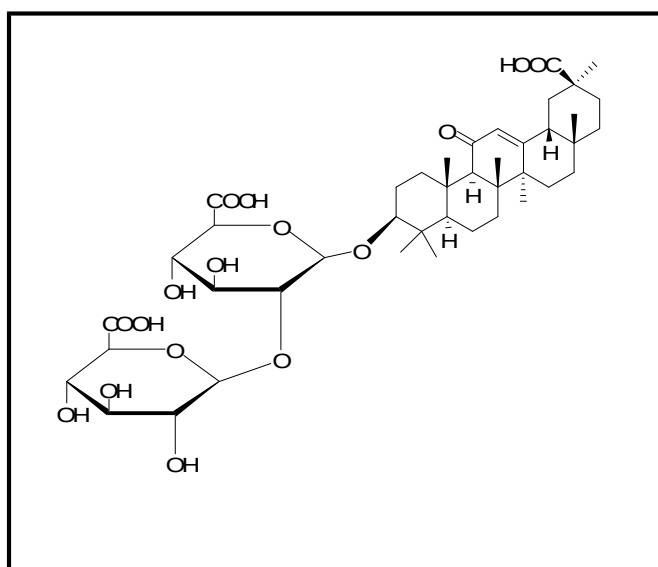
10-4. Struktur Nr.1 in 10-2.

10-5.





10-6.

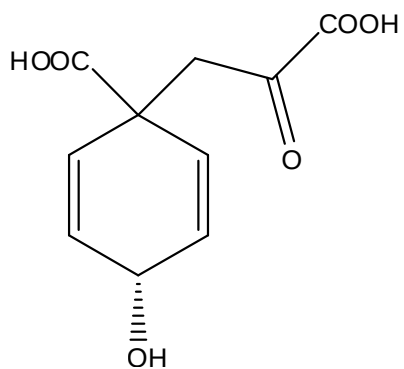


Lösung Aufgabe 11.

Enzymreaktion

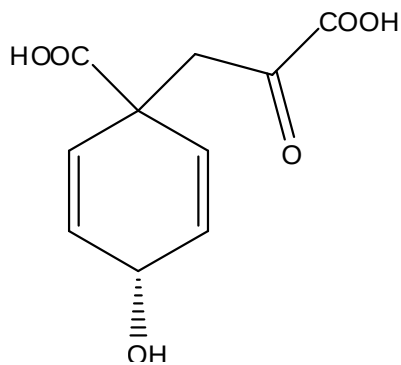
11-1. OH-Gruppe Nr. 3

11-2.



11-3. a, c, d

11-4.



Übergangszustand

11-5. Auf die Enzym katalysierte Reaktion kann die Arrhenius-Gleichung angewendet werden.

$$\begin{aligned} k_{\text{cat}}/k_{\text{unkat}} &= A \cdot e^{-E_{\text{a, cat}}/RT} / A \cdot e^{-E_{\text{a, uncat}}/RT} \\ &= e^{-\Delta E_{\text{a, cat-uncat}}/RT} = 1,0 \times 10^6 \end{aligned}$$

$$-\Delta E_{\text{a, cat-uncat}} = 34,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} k_{\text{uncat, T}}/k_{\text{uncat, 298 K}} &= e^{-\Delta H_{\text{uncat}}^{\#}/RT} / e^{-\Delta H_{\text{uncat}}^{\#}/R \cdot 298 \text{ K}} \\ &= e^{(-\Delta H_{\text{uncat}}^{\#}/R)(1/T - 1/298 \text{ K})} = 1,0 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

$$\ln 1,0 \cdot 10^6 = (86900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (1/T - 1/298 \text{ K})$$

$$T = 491 \text{ K oder } 218^{\circ}\text{C}$$

Praktische Klausur

Bedienungsanleitung für das Spektralphotometer (Spectrophotometer)

Das Spektralphotometer besteht aus drei Komponenten, der Lichtquelle, dem Detektor und dem Küvettenhalter. Sie finden den Deckel des Küvettenhalters geöffnet vor. Lassen Sie ihn geöffnet. Eine Küvette ist mit der Markierung zur Lichtquelle eingesetzt). Verwenden Sie für alle Experimente immer diese Anordnung. Das Photospektrometer wurde geeicht und ist für den Gebrauch bereit. Zur Messung der Absorption, befolgen Sie die folgenden Anweisungen.

- a) Füllen Sie die Küvette ungefähr zu 3/4 mit Lösung E und stellen Sie diese in den Küvettenhalter. Lassen Sie den Deckel des Küvettenhalters geöffnet.
- b) Klicken Sie mit Hilfe der Computermaus dreimal auf REFERENCE. Anschließend klicken Sie dreimal auf MEASURE (Messen). Jetzt werden die Absorptionen für Wellenlängen zwischen 470 und 650 nm in 20 nm Schritten bestimmt, die im Falle der Referenz alle in der Nähe von Null liegen sollten.
- c) Füllen Sie die Küvette mit der Probenlösung und klicken Sie wiederum dreimal auf MEASURE. Sie erhalten die gemessenen Absorptionen bei den gleichen Wellenlängen. Notieren Sie die angezeigten Werte in der Tabelle des Antwortblattes.

Bedienungsanleitung für die C18-Säulenkartusche (C18 Cartridge)

- a) Die Säulenkartusche hat einen Einlass und einen Auslass. Der Einlass hat den größeren Durchmesser.
- b) Zum Waschen oder zum Eluieren, entnehmen Sie mit einer geeigneten Spritze die Flüssigkeit und verbinden Sie die Spritze mit dem Einlass der Säulenkartusche. Dann drücken Sie den Kolben der Spritze langsam, so dass die Flüssigkeit in die Säulenkartusche einfließen kann.
- c) Zum Aufbringen der Probe wird die 10 mL Spritze mit dem Einlass der Säulenkartusche verbunden. Verwenden Sie die 1 mL Pipette um eine Menge von 1,00 mL der Lösung in die Spritze einzufüllen. Bringen Sie die Probe mit Hilfe des Kolbens der Spritze auf die Säulenkartusche auf. Beachten Sie, dass keine Probe in der Spritze zurück bleibt und vermeiden Sie beim Einfüllen der Probe, dass Luft in die Säulenkartusche gelangt.
- d) Die Säulenkartusche kann, nachdem sie mit Lösung E gewaschen wurde, wieder verwendet werden.
- e) Trennen Sie Spritze und Säulenkartusche bevor Sie den Kolben aus der Spritze heraus nehmen.

Bedienungsanleitung des Pipettenfüllers (Pipet filler)

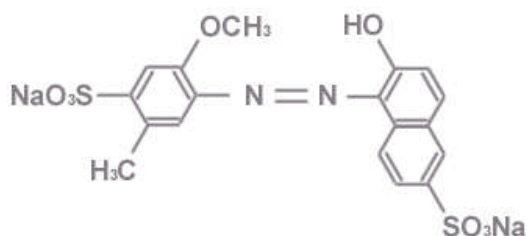
Zum Füllen der Pipette wird das Drehrad nach unten gedreht. Zum Auslassen der Flüssigkeit wird das Drehrad nach oben gedreht.

Praktische Aufgabe 1

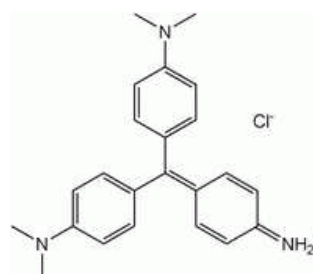
“Reverse-phase” Chromatographie: Spektralphotometrische Analyse

Chromatographie, gefolgt von Spektralphotometrie ist eine von den am häufigsten gebrauchten analytischen Techniken in chemischen Labors auf der ganzen Welt. Dabei werden zum Beispiel organische Verbindungen in einer komplexen Mischung durch „Reverse phase“-Chromatographie (Flüssigkeitschromatographie) mit anschließender Spektralphotometrie bestimmt. In der „Reverse phase“-Chromatographie wird die hydrophobe Wechselwirkung zwischen der stationären Phase (üblich sind Oktadecylgruppen) und dem nicht polaren Anteil des zu analysierenden Stoffes ausgenutzt. Im vereinfachten Chromatogramm kann durch Wahl einer geeigneten Detektor-Wellenlänge die gesuchte Substanz selektiv bestimmt werden.

In diesem Teil der praktischen Klausur geht es um die spektralphotometrische Analyse von Farbstoffen, sowohl mit als auch ohne Trennschritt.



Lebensmittelrot No. 40



Methylviolett 2B

1-1. Spektralphotometrische Analyse von R und B in einer Mischung

- Messen Sie die Absorption von beiden Lösungen, nämlich R ($3,02 \times 10^{-5}$ M) und B ($1,25 \times 10^{-5}$ M). Tragen Sie Ihre Messungen in die Tabelle auf dem Antwortbogen ein. Zeichnen Sie das Absorptionsspektrum des roten Farbstoffes mit roter Farbe und das des blauen Farbstoffes mit blauer Farbe (Fig. 1-1 auf dem Antwortbogen).
- Wiederholen Sie die Absorptionsmessungen für die Lösung MD. Diese Lösung ist eine Mischung der Lösungen R und B in einem bestimmten Verhältnis. Zeichnen Sie das Spektrum in schwarzer Farbe in Fig. 1-1 auf dem Antwortbogen.
- Berechnen Sie basierend auf dem Lambert-Beerschen Gesetz die molare Konzentration beider Farbstoffe in der Lösung MD, wobei Sie die Daten Ihrer Tabelle verwenden. Dabei können Sie nicht einfach den Anteil eines Farbstoffes von 1 abziehen!

1-2. Chromatographische Trennung mit spektralphotometrischer Analyse

- Spülen Sie die Säulenkartusche (cartridge C-18) mit ungefähr 10 mL der Lösung E, wobei Sie die 10 mL-Spritze verwenden (Fig. C).
- Bringen Sie 1,00 mL der Lösung MD auf die Säulenkartusche auf (Fig. D).

- c) *Eluieren Sie mit Lösung E, wobei Sie die 1 mL-Spritze verwenden (Fig. E). Sammeln Sie die Lösungen, die vom Auslass der Patrone kommen in einem 10 mL-Messkolben. Wiederholen Sie die Prozedur so oft, bis der rote Farbstoff vollständig eluiert und im Kolben gesammelt worden ist.*
- d) *Füllen Sie den Kolben zur 10 mL-Marke mit Lösung E auf und mischen Sie. Nennen Sie diese Lösung F.*
- e) *Bestimmen Sie das Absorptionsspektrum von Lösung F analog zu Experiment 1-1. Beim Eluieren findet eine Verdünnung statt. Multiplizieren Sie daher die gemessenen Absorptionen mit dem Faktor 10 bevor Sie das Spektrum der Lösung F zeichnen. Zeichnen Sie das Spektrum in Fig. 1-1 mit gestrichelter Linie in roter Farbe.*
- f) *Verdünnen Sie die Lösung R in geeigneter Weise und ermitteln Sie eine Eichkurve bei einer Wellenlänge Ihrer Wahl, um den roten Farbstoff (R) in Lösung F quantitativ bestimmen zu können. Zeichnen Sie die Eichkurve auf dem Antwortbogen (x-Achse: Konzentration; y-Achse: Absorption, Fig. 1-2). Schreiben Sie die verwendete Wellenlänge dazu. Die Eichkurve muss drei Messpunkte zusätzlich zum Ursprung aufweisen. Zeichnen Sie dann die Position der Lösung F auf der Eichkurve ein.*
- g) *Geben Sie die Konzentration von R in der ursprünglichen Lösung MD an.*
- h) *Vergleichen Sie diese Konzentration mit dem Wert von Experiment 1-1. Geben Sie jetzt den Wert für die Trennausbeute (Menge eluierter Farbstoff/Menge aufgebracht Farbstoff) in Prozent an.*

Praktische Aufgabe 2

“Reverse-phase” Chromatographie: Säure-Base Titration von Essigsäure und Salicylsäure.

Essigsäure (AA) und Salicylsäure (SA) unterscheiden sich ein wenig in der Polarität. Sie können deshalb in einer Säulenkartusche mit destilliertem Wasser als Eluens (mobile Phase) getrennt werden. AA wird zuerst eluiert.

Die gesamte Stoffmenge von AA und SA in einer Mischung beider Säuren soll durch Titration ermittelt werden. Dann werden AA und SA einzeln im Anschluss an die chromatographische Trennung bestimmt.

2-1. Bestimmung der Gesamtstoffmenge an AA und SA in einer Lösung beider Säuren (MA)

- a) *Titrieren Sie 10 mL destilliertes Wasser mit der bereitgestellten NaOH-Lösung (< 5 mM) Geben Sie das verbrauchte Volumen an NaOH-Lösung für 1 mL Wasser an (Blindwert). Berücksichtigen Sie diesen Blindwert bei allen Lösungen in den folgenden Analysen. Lassen Sie in den Berechnungen auf dem Antwortbogen erkennen, in welcher Weise Sie es tun.*
- b) *Standardisieren Sie die NaOH-Lösung mit 2,00 mL der bereitgestellten KHP (Kaliumhydrogenphthalat)-Maßlösung ($1,00 \times 10^{-2}$ M). Wiederholen Sie den Versuch und geben Sie die Kon-*

zentration der NaOH-Lösung an. Lassen Sie in den Berechnungen auf dem Antwortbogen erkennen, in welcher Weise Sie es tun

- c) Entnehmen Sie 1,00 mL der Lösung MA und bestimmen Sie den Gesamt-Säuregehalt. Wiederholen Sie den Versuch und geben Sie die gesamte Stoffmenge (in mol) von AA und SA, die in 1,00 mL der Lösung MA enthalten ist, an.

2-2. "Reverse-phase" Trennung und Titration.

- a) Spülen Sie eine neue C-18 Säulenkartusche mit ungefähr 10 mL destilliertem Wasser. Benutzen Sie dazu die 10 mL Spritze.
- b) Bringen Sie 1,00 mL der Lösung MA auf die Säulenkartusche auf. Sammeln Sie die dabei eluierte Lösung im Reagenzglas 1 (Fraktion 1)
- c) Eluieren Sie mit 1 mL destilliertem Wasser. Sammeln Sie das Eluens in einem Reagenzglas (Fraktion 2) Wiederholen Sie diesen Vorgang bis Sie 20 Fraktionen gesammelt haben. Es liegen dann 20 Reagenzgläser mit je ungefähr 1 mL Flüssigkeit vor.
- d) Bestimmen Sie durch Titration den Säuregehalt in jedem Reagenzglas. Geben Sie das Volumen der jeweils verbrauchten NaOH-Lösung und die Stoffmenge an Säure(n) in jedem Reagenzglas an.

Fertigen Sie auf dem Antwortbogen einen Graphen an, der den Säuregehalt in jedem Reagenzglas zeigt (Fig. 2-2).

- e) Der Blindwert und der Hintergrund (verursacht durch Auslaufen von etwas Säulenmaterial aus der Säulenkartusche) müssen abgezogen werden. Bei der Bestimmung der eluierten AA sollen Reagenzgläser, die nur Säurespuren enthalten, nicht berücksichtigt werden. Reagenzglas 2 und 3 enthalten die meiste Säure AA.

Berechnen Sie die gesamte Stoffmenge AA durch Addition der Stoffmengen von AA in den Reagenzgläsern.

Verfahren Sie in gleicher Weise bei der Bestimmung der Stoffmenge der eluierten SA.

Kennzeichnen Sie in der Fig. 2-2, welche Fraktionen Sie verwendet haben, um die Stoffmengen jeder Säure zu bestimmen.

- f) Berechnen Sie die Molprozentage von AA in der Lösung MA.

Praktische Aufgabe 3 Qualitative Analyse organischer Verbindungen

In diesem Experiment ist es Ihre Aufgabe, sieben unbekannte Verbindungen zu identifizieren. Diese unbekannten Verbindungen sind in der Liste auf Seite 7 dargestellt und sind bekannte Stoffe des täglichen Lebens oder wertvolle Reagenzien in der organischen Chemie. Für die Identifikation sollen Sie Reaktionen mit ihren unbekannten Verbindungen durchführen und dabei den folgenden Anleitun-

gen folgen. Interpretieren Sie schließlich Ihre Ergebnisse und ordnen Sie die Proben den Strukturen zu.

- Unbekannte Verbindungen mit den Bezeichnungen;

Set □ U-1, Set □ U-2, Set □ U-3, Set □ U-4, Set □ U-5, Set □ U-6, Set □ U-7

Durchführung:

Hilfreiche Hinweise:

- a) Die Masse einer vollen Spatelspitze (Löffelseite) Substanz entspricht ungefähr 15 – 20 mg.
- b) Reinigen Sie Ihren Spatel nach jedem Gebrauch mit "Kimwipe" (Reinigungstücher).
- c) Sie sollen zur Lösung Ihrer unbekannten Substanz das jeweilige Reagenz zugeben (wie unten näher beschrieben), diese Mischung sorgfältig schütteln und die Veränderungen genau beobachten.
- d) Um die volle Punktezahl zu erreichen, sollten Sie alle Tests durchführen und die Tabelle in den Antwortbögen vollständig ausfüllen.

Test 1: Löslichkeitstest

Geben Sie eine Spatelspitze voll (15-20 mg) Ihrer unbekannten Substanz in ein Reagenzglas und fügen Sie 1 mL CH_3CN zu. Schütteln Sie das Reagenzglas und notieren Sie die Löslichkeit (Antwortbogen). Wiederholen Sie den Test mit 1 M HCl, Wasser und 1 M NaOH.

Test 2: 2,4-DNPH-Test

Geben Sie ungefähr 15-20 mg Ihrer unbekannten Substanz in ein Reagenzglas und lösen Sie diese mit 2 mL 95% EtOH (eine wasserlösliche unbekannte Substanz löst man in 1 mL Wasser). Fügen Sie 5 Tropfen des 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagenz (gelöst in konzentrierter Schwefelsäure und 95%-igem EtOH, bezeichnet „2,4-DNPH“) zu.

Test 3: CAN-Test

Mischen Sie in einem Reagenzglas 3 mL der Cer(IV)ammoniumnitrat-Lösung (gelöst in verdünnter HNO_3 , bezeichnet „CAN“) mit 3 mL CH_3CN . Geben Sie 15-20 mg Ihrer unbekannten Substanz in ein zweites Reagenzglas und fügen Sie 1 mL der Cer(IV)- Mischung zu (bei wasserlöslichen Verbindungen löst man 15-20 mg zuerst in 1 mL Wasser und fügt dann 1 mL CAN-Reagenz zu). Tritt in der Lösung eine Farbänderung auf, so enthält diese Lösung möglicherweise einen Alkohol, ein Phenol oder einen Aldehyd.

Test 4: Baeyer-Test

In einem Reagenzglas werden 15-20 mg der unbekannten Substanz in 2 mL CH_3CN gelöst (bei wasserlöslichen Verbindungen löst man 15-20 mg der unbekannten Substanz in 1 mL Wasser). Zu dieser Lösung gibt man langsam unter Schütteln tropfenweise fünf Tropfen 0,5%-ige KMnO_4 -Lösung zu.

Test 5: pH-Test

In einem Reagenzglas löst man 15-20 mg der unbekannten Substanz in 2 mL 95%-igem EtOH (bei wasserlöslichen Verbindungen löst man 15-20 mg der unbekannten Substanz in 1 mL Wasser). Messen Sie den pH-Wert der Lösung mit dem pH-Papier.

Test 6: Eisen(III)chlorid-Test

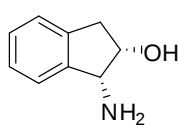
Nehmen Sie die Lösungen von Test 5 und fügen Sie jeweils fünf Tropfen der 2,5%-igen FeCl₃-Lösung hinzu.

Ergebnisse:

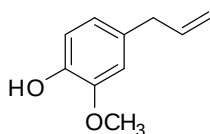
1. Tragen Sie alle Testergebnisse in die Antwortbögen ein. Schreiben Sie bei löslichen Substanzen O, bei unlöslichen Substanzen X. Schreiben Sie für die Tests 2 - 4 und 6 für eine positive Reaktion (+) und für eine negative Reaktion (-). Schreiben Sie für den pH-Test 5 *a* für sauer, *b* für basisch und *n* für neutral.

2. Identifizieren Sie mit Hilfe Ihrer Testergebnisse die plausibleste Struktur für jede unbekannte Substanz. Die möglichen Strukturen finden Sie in der unten angeführten Liste. Schreiben Sie die Buchstaben, die den Strukturen entsprechen, in die Kästchen auf dem Antwortbogen.

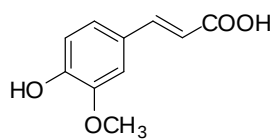
Mögliche unbekannte Verbindungen:



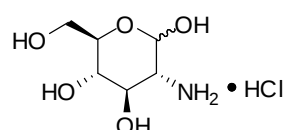
(A)



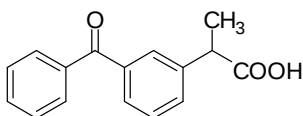
(E)



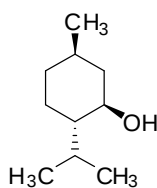
(F)



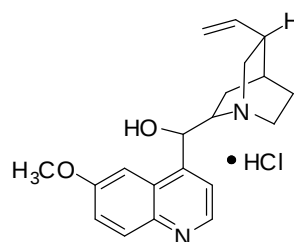
(G)



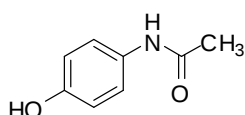
(K)



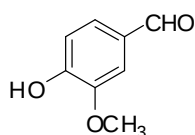
(M)



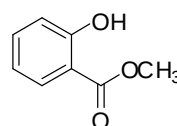
(Q)



(T)



(V)



(W)

Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Marian Breuer	Städt. Stiftsgymnasium Xanten	13 NRW
Gregor Bruns	Martin-Andersen-Nexö-Gymnasium, Dresden	12 Sachsen
Peter Feibicke	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	11 Thüringen
Leon Freitag	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Malte M. Gersch	Hans-Purmann-Gymnasium, Speyer	13 Rheinland-Pfalz
Marcel Haft	Goetheschule Ilmenau	12 Thüringen
Sascha Jähnigen	Gymnasium Einsiedel, Chemnitz	11 Sachsen
Arvid Kingl	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	12 Brandenburg
Johanna Langner	Klettgau-Gymnasium, Waldshut-Tiengen	11 Baden-Württemberg
Dimitri Loutchko	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	12 Berlin
Christian Oberender	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	11 Sachsen-Anhalt
Marten Seemann	Internatschule Schloss Hansenberg, Geisenheim	12 Hessen
Philipp Steininger	Leibniz-Gymnasium, Altdorf	12 Bayern
Martin Thomas	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Johannes Wittmann	Gymnasium Neustadt, Neustadt	13 Bayern

An der **38. Internationalen Chemie-Olympiade 2006 in Gyeongsan (Korea)** nahmen 66 Länder mit insgesamt 254 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 10 von 66 Mannschaften.

Malte M. Gersch	(66,2 % Rang 42)	Silbermedaille
Marcel Haft	(54,7 % Rang 91)	Bronzemedaille
Philipp Steininger	(61,9 % Rang 61)	Silbermedaille
Martin Thomas	(73,6 % Rang 23)	Goldmedaille

Betreuer: Dr. Wolfgang Bündler, Wolfgang Hampe, PD Dr. Sabine Nick

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	06		
Argentina																												+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Armenia																																						o	o	+
Australien																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Austria																																								
Azerbaijan																																								
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	06		

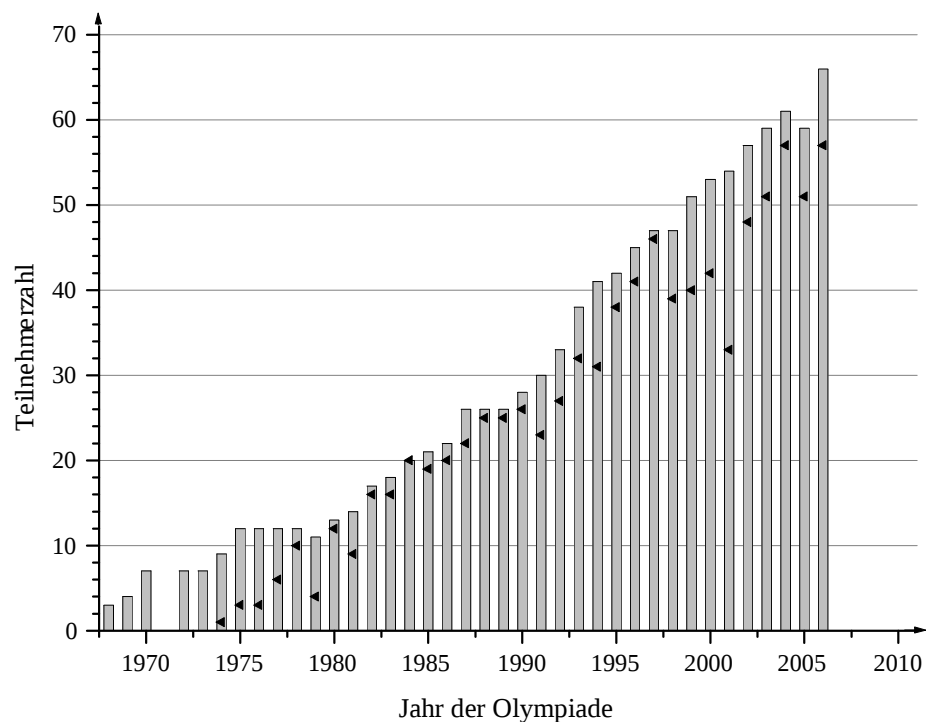
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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	06																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Indonesia																										o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
Iran																																																												+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Ireland																																																												+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Israel																																																												o	o	+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
Italy												+	+	+	+	+	+	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Japan																																													o	+	+	+	+	+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
Jugoslavia					+				+				+				+				+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			</

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	06		
Turkey											o	+														o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Turkmenistan																																		o	o	o	+	+	+	+
UdSSR			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+															
Ukraine																													+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
United King- dom												o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
United States												o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Uruguay																																								
Venezuela														o		o											+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
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	06		
Anzahl	3	4	7	7	7	9	12	11	2	2	1	1	1	3	4	7	11	20	22	22	26	30	33	33	34	38	41	42	44	45	47	47	51	53	54	55	57	59	66	

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◀ : Platz der deutschen Mannschaft, ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach 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 140)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989 DDR	1990 F	1991 PL	1992 USA	1993 I	1994 N	1995 RC	1996 RUS	1997 CDN	1998 AUS	1999 T	2000 Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	BY
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TPE	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TPE	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35				CH	B	LV	CY	CY	N	EST	CZ	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	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 140)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001 IND	2002 NL	2003 GR	2004 D	2005 TPE	2006 ROK	2007 RUS	2008 H	2009 GB	2010 J	2011	2012
1.	RC	RC	RC	RC	ROK	RC						
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE						
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK						
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS						
5.	IR	A	BY	D	AZ	VN						
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T						
.	IND	USA	IND	TPE	T	J						
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI						
.	TPE	IND	D	TR	D	IND						
10	T	D	TPE	VN	IND	D						
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK						
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK						
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP						
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR						
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN						
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ						
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA						
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA						
.	RA	E	GB	AZ	USA	H						
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ						
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS						
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL						
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F						
.	UA	F	YVA	A	J	IR						
25	A	LT	IND	BY	RI	A						
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR						
.	DK	KZ	A	T	BG	RI						
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB						
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO						
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL						
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR						
.	I	EST	LT	SLO	F	LT						
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ						
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO						
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST						
.	KZ	I	J	I	DK	RA						
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR						
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ						
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV						
40	CH	YVA	LT	S	IRL	MAL						
.	E	MEX	E	BG	GR	S						
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL						
.	SLO	S	BR	E	KS	IL						
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN						
45	LV	TM	CH	BR	B	IS						
.	BR	B	NZ	TM	BR	I						
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY						
.	YVA	CH	IRL	YVA	P	N						
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM						
50	GR	CY	KS	IS	N	CH						

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
AUS	Australien	LV	Lettland
AZ	Aserbeidschan	LT	Litauen
B	Belgien	MAL	Malaysia
BG	Bulgarien	MEX	Mexiko
BY	Weißrußland	MGL	Mongolei
BR	Brasilien	N	Norwegen
C	Kuba	NL	Niederlande
CDN	Kanada	NZ	Neuseeland
CH	Schweiz	P	Portugal
CS	Tschechoslowakei	PE	Peru
CY	Zypern	PL	Polen
CZ	Tschechische Republik	RA	Argentinien
D	Bundesrepublik Deutschland	RI	Indonesien
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RC	China
DK	Dänemark	RO	Rumänien
E	Spanien	ROK	Südkorea
EAK	Kenia	ROU	Uruguay
EST	Estland	RUS	Russische Föderation
ET	Ägypten	S	Schweden
F	Frankreich	SGP	Singapur
FIN	Finnland	SK	Slowakische Republik
GB	Großbritannien	SLO	Slowenien
GR	Griechenland	SU	Sowjetunion
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	T	Thailand
H	Ungarn	TJ	Tadschikistan
HR	Kroatien	TM	Turkmenistan
I	Italien	TPE	Chinesische Taipei
IL	Israel	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) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugenddorf-Christopherussch. 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	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim

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)	Karlsgymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztal-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall
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, Platz 13)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Brehm	(Gold, Platz 29)	Goetheschule Ilmenau
	Lukas Reck	(Silber, Platz 41)	Karls-Gymnasium, Stuttgart
	Frank Biedermann	(Silber, Platz 62)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns	(Silber, Platz 46)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden
	Malte M. Gersch	(Silber, Platz 41)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer
	David Pöllmann	(Silber, Platz 50)	Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth
	Martin Thomas	(Silber, Platz 43)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch	(Silber, Platz 42)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer
	Marcel Haft	(Bronze, Platz 91)	Goetheschule Ilmenau
	Philipp Steininger	(Silber, Platz 61)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Thomas	(Gold, Platz 23)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena