

Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an angehende Abiturientinnen und Abiturienten richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier besten Schüler für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 1996 in Moskau stattfand, qualifizieren.

Die ersten beiden Klausuren werden zu Hause gelöst - das heißt, das für ihre Bearbeitung ein quasi unbegrenzter Zeitraum zur Verfügung steht und weiterhin Bücher benutzt werden dürfen.

Im Gegensatz dazu müssen die Klausuren aus den anderen Runden ohne Hilfsmittel (abgesehen von einem nicht programmierbaren Taschenrechner, einem Periodensystem und einer verteilten Formelsammlung) und innerhalb von fünf Zeitstunden geschrieben werden. Dieser Zeitraum reicht in der Regel nicht zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglicht aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse. In diesem Buch sind nun alle Klausuren des Jahres 1995 geordnet zusammengestellt.

In einem Anhang finden Sie weiterhin die Aufgaben der beiden praktischen Klausuren aus der vierten und fünften Runde sowie die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Moskau.

Wir wünschen Ihnen viel Erfolg beim Lösen und Durcharbeiten der Klausuren.

Das Auswahlverfahren zur Internationalen Chemieolympiade wird im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom **Institut für Pädagogik der Naturwissenschaften (IPN) an der Universität Kiel** durchgeführt.

Verantwortlich für die Erstellung der Aufgaben des Auswahlverfahrens sind:

Dr. Wolfgang Bündler

StD Wolfgang Hampe

Für die Veröffentlichung wurden die Aufgaben des Jahres 1996 von Frank Wiesbrock zusammengestellt.

Kontaktadressen:

Institut für Pädagogik der
Naturwissenschaften (IPN)
an der Universität Kiel
z. Hd. Dr. Wolfgang Bündler
StD Wolfgang Hampe
Olshausenstr. 62

24098 Kiel
Germany

StD Wolfgang Hampe
Habichtweg 11

24174 Klausdorf
Germany

Telefon: (0431) 79433
E-mail: Hampe@t-online.de

Telefon: (0431) 880/3116
oder (0431) 880/3168
Fax: (0431) 880/3100

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Klausuren des Auswahlverfahrens (Deutschland) - Aufgaben

Erste Runde	Seite 6
Zweite Runde	Seite 10
Dritte Runde, erster Teil	Seite 16
Dritte Runde, zweiter Teil.....	Seite 22
Vierte Runde.....	Seite 30

Teil 2: Die Klausuren des Auswahlverfahrens (Deutschland) - Lösungen

Erste Runde	Seite 42
Zweite Runde.....	Seite 46
Dritte Runde, erster Teil	Seite 54
Dritte Runde, zweiter Teil.....	Seite 61
Vierte Runde.....	Seite 71

Teil 3: Die Klausur der Chemieolympiade (Moskau)

Aufgaben und Lösungen.....	Seite 84
----------------------------	----------

Teil 4: Anhang

Die praktischen Klausuren.....	Seite 104
Die deutsche Mannschaft in Moskau.....	Seite 111

Teil 1

Klausuren des Auswahlverfahrens Aufgaben

Erste Runde

Aufgabe 1

Sieben nummerierte Reagenzgläser enthalten Lösungen von Silbernitrat, Natriumhydroxid, Kaliumchlorid, Aluminiumchlorid, Magnesiumnitrat, Bleinitrat und Zinknitrat.

Beim Zusammengeben der einzelnen Lösungen beobachtet man folgende Erscheinungen:

Rg.Nr.	1	2	3	4	5	6	7
1	xxxx	----	↓w	↓w	----	↓w	----
2		xxxx	↓t	----	----	----	----
3			xxxx	↓w	↓b	----	↓w,a
4				xxxx	↓w	----	----
5					xxxx	↓w	----
6						xxxx	----
7							xxxx

Erklärung:

Rg.Nr.	Reagenzglasnummer
↓	Niederschlag
w	weiß
a	wiederauflösend
b	braun
t	trüb
----	keine Veränderung

Geben Sie an, in welchem Reagenzglas sich welche Lösung befindet.

Aufgabe 2

Auf den austarierten Schalen einer Balkenwaage steht je ein Becherglas. In dem einen befinden sich 2g Zink, in dem anderen 1g Zink und 1g Magnesium. In jedes der Bechergläser werden 50 cm³ Salzsäure (c = 1,4 mol·dm⁻³) gegeben.

Bleiben die Schalen austariert oder hebt sich eine - wenn ja, welche? Begründen Sie Ihre Aussage.

Aufgabe 3

Methanol kann durch Umsetzung eines Gemisches von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 250 bar erhalten werden. Gibt man die beiden Ausgangsstoffe bei einer bestimmten Temperatur im stöchiometrischen Verhältnis zusammen, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, in dem sich 23% des Wasserstoffs umgesetzt haben.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p .

Aufgabe 4

10 Tropfen konzentrierter Salzsäure (39,37 Massenprozent HCl, Dichte $\rho = 1,195 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) werden auf 100 cm^3 verdünnt. 20 cm^3 dieser Lösung werden mit Natronlauge ($c = 0,1015 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) titriert. Verbrauch bis zum Endpunkt: $12,70 \text{ cm}^3$.

4.1 *Welches Volumen hat ein Tropfen?*

Zu einem unbekannten Volumen destillierten Wassers V_x wird bei 70°C ein Tropfen der konzentrierten Salzsäure hinzugefügt. Es stellt sich $\text{pH} = 6$ ein. Bei 70°C beträgt das Ionenprodukt des Wassers $2,1\cdot 10^{-13} \text{ mol}^2\cdot\text{dm}^{-6}$.

4.2 *Berechnen Sie V_x .*

Aufgabe 5

Vorgegeben ist folgendes Schema:

Tiration von A:

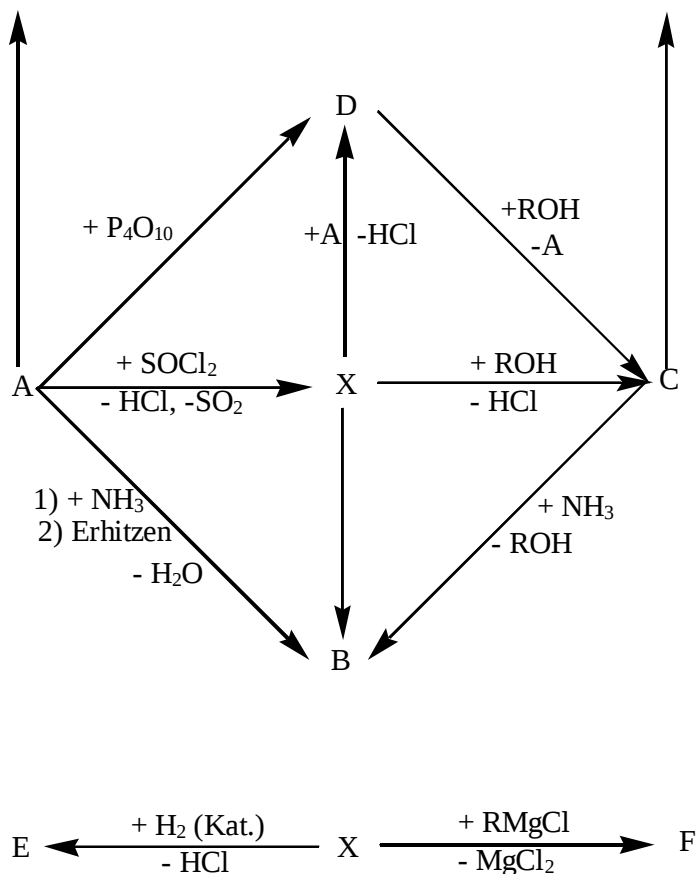
Einwaage von A: 0,301 g

Verbrauch an Base: 40,65 ml 0,1 N NaOH

Elementaranalyse von C:

Einwaage von C: 88 mg

Es entstehen 176 mg CO₂ und 72 mg H₂O



Bestimmen Sie die Verbindungen A bis F, X sowie R. Geben Sie die vollständigen Reaktionsgleichungen an.

Aufgabe 6

Der Chlorkohlenwasserstoff, der nach Cahn-Ingold-Prelog als (2R-) 2-Chlorbutan bezeichnet wird, reagiert in wässrigem Ethanol mit Iodid-Ionen zu einer optisch aktiven Verbindung A. Wird A längere Zeit mit Iodid in wässrigem Ethanol behandelt, geht die optische Aktivität verloren. Behandelt man den gleichen Chlorkohlenwasserstoff in wässrigem Ethanol mit Silberoxid, so entsteht Verbindung B. Weiterhin werden bei der Reaktion unpolare Nebenprodukte erhalten, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Dabei werden zwei Produkte bevorzugt gebildet.

6.1 *Geben Sie die Reaktionsgleichungen zu den Verbindungen A und B an. Wie heißen A und B?*

6.2 *Geben Sie den Namen der Nebenreaktion an, die bei der Bildung von B abläuft. Geben Sie die Strukturformeln und Namen aller Nebenprodukte an. Welche davon werden bevorzugt gebildet?*

6.3 *Warum geht die optische Aktivität beim längeren Behandeln von A mit Iodid verloren?*

6.4 *Ist das Produkt B optisch aktiv? Begründen Sie Ihre Antwort.*

Zweite Runde

Aufgabe 1

Gegeben seien die folgenden thermodynamischen Daten:

	$\text{HCN}_{(l)}$	$\text{HCN}_{(g)}$	$\text{HCN}_{(aq)}$	$\text{CN}^-_{(aq)}$
ΔH°_f (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	108,87	---	---	146,13
S° (in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	112,84	201,78	---	104,67
ΔG°_f (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	---	---	111,54	---

	$\text{H}^+_{(aq)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{C}_{(s)}$
ΔH°_f (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	0	0	0
S° (in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0	191,61	130,68	5,74
ΔG°_f (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	0	0	0

$T_0 = 298 \text{ K}$

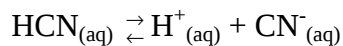
1.1 Berechnen Sie die freie Standardbildungsenthalpie ΔG°_f für $\text{HCN}_{(l)}$ und $\text{CN}^-_{(aq)}$. Begründen Sie, warum $\text{HCN}_{(l)}$ unter Standardbedingungen nicht in die Elemente zerfällt.

1.2 $\text{HCN}_{(l)}$ siedet bei $25,7^\circ\text{C}$.

Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie.

Wie lange muß man ein Heizgerät mit der Leistung 10W mindestens anschließen, um 100g HCN zu verdampfen?

1.3 Es wird das Dissoziationsgleichgewicht von $\text{HCN}_{(aq)}$ in Wasser betrachtet:



Geben Sie den pK_s -Wert von HCN als Funktion von ΔG° dieser Reaktion an. Berechnen Sie ΔG° und pK_s .

1.4 Eine 0,05M Lösung von NaCN in Wasser zeigt einen pH-Wert von 11,00.

Berechnen Sie aus diesen Angaben erneut den pK_s -Wert, und vergleichen Sie ihn mit dem in 1.3 errechneten. Begründen Sie gegebenenfalls auftretende Unterschiede.

1.5 Es liegen 486 cm^3 0,05M Blausäurelösung vor.

i Berechnen Sie den pH-Wert, und geben Sie den Protolysegrad α an.

ii Zu der Ausgangslösung werden 0,4 g Natriumhydroxid gegeben.

Berechnen Sie erneut den pH-Wert.

iii Welches Volumen 0,2M Natronlauge muß zu der Ausgangslösung gegeben werden, damit sich ein pH-Wert von 10,4 einstellt?

(Hinweis: Benutzen Sie für 1.5 den in 1.4 errechneten pK_s -Wert.)

1.6 Es liegen $1,4500 \text{ dm}^3$ stark basischer $0,0500\text{M}$ Natriumcyanid-Lösung vor. Dazu werden $6,1580 \text{ g}$ Silbernitrat gegeben.

Berechnen Sie die Konzentration von Ag^+ , CN^- und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ im Gleichgewicht.

Welche Masse Silbernitrat muß zusätzlich zugegeben werden, damit AgCN ausfällt?

(Hinweis: Sie können in 1.6 annehmen, daß die Cyanidionen nicht protoniert sind.

Komplexbildungskonstante von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$: $K = 1,00 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6$

Löslichkeitsprodukt von AgCN : $K_L = 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$)

Aufgabe 2

Zwei Platinplatten gleicher Masse sind mit Zinn beschichtet worden. Dadurch ergab sich eine Massendifferenz von $m_1 - m_2 = 6,420 \text{ g}$.

Nun taucht man die Platte 1 in ein Becherglas, das eine A-Metall(II)-sulfatlösung enthält, und die Platte 2 in ein Becherglas mit einer B-Metall(II)-sulfatlösung. An beiden Platten findet eine Reaktion statt. Nachdem sich eine Massenkonstanz ergeben hat, werden die Platten herausgenommen, getrocknet und gewogen. Beide Platten weisen gleiche Massen auf.

Danach taucht man die Platte 1 in die B-Lösung, die Platte 2 in die A-Lösung und wartet bis zur Massenkonstanz. Diesmal beträgt die Massendifferenz $10,840 \text{ g}$.

Führt man dagegen das 2. Eintauchen (Platte 1 in B-Lösung usw.) nicht durch, sondern glüht die beiden Platten nach dem 1. Eintauchen im Vakuum, so entsteht eine Massendifferenz von $5,060 \text{ g}$.

Bestimmen Sie durch Rechnungen, um welche Metalle es sich handelt.

Aufgabe 3

Seltenerdmetalle beziehungsweise ihre Verbindungen werden vielfältig genutzt, zum Beispiel Cer(IV)-oxid als Poliermittel für optische Gläser, Ammoniumhexanitratocerat(IV) zum Ätzen von Leiterplatten, Lanthanickellegierungen als Wasserstoffspeicher für Nickelhydrid-Akkus.

Zur Darstellung von Ammoniumhexanitratocerat(IV) geht man von „Cer(IV)-hydrat“ ($\text{CeO}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) aus. Sie verläuft nach folgenden Schritten:

- „Cer(IV)-hydrat“ wird mit heißer konzentrierter Salpetersäure zum Cer(IV)-nitrat umgesetzt.
- Diese Lösung wird anschließend mit Ammoniumnitrat behandelt, wobei bereits Ammoniumhexanitratocerat(IV) ausfällt. Nach dem Abzentrifugieren wird die Mutterlauge eingedampft und abgekühlt, wobei weiteres Ammoniumhexanitratocerat(IV) ausfällt. Die übrig bleibende Lösung wird zur Herstellung von Cer(IV)-oxid benutzt.

Für einen Prozeß werden 246 kg „Cer(IV)-hydrat“ mit einer Reinheit von 96,4% eingesetzt.

3.1 Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Prozesse (a) und (b) an.

Berechnen Sie, wieviel Ammoniumhexanitratocerat(IV) und Cer(IV)-oxid man mindestens erhält, wenn die Ausbeuten für Ammoniumhexanitratocerat(IV) mindestens 80% und für Cer(IV)-oxid mindestens 87% betragen, wobei sich letztere Ausbeute auf die Menge des nach dem Abtrennen von Ammoniumhexanitratocerat(IV) verbleibenden Cers bezieht.

3.2 Zur quantitativen Bestimmung des Cer(IV)-ionengehalts einer Lösung werde eine eingestellte Lösung von Eisen(II)-ionen mit einer Cer(IV)-ionenlösung titriert.

Berechnen Sie das Redoxpotential der Lösung (i) am Äquivalenzpunkt, (ii) wenn 50% des Eisens titriert wurden und (iii) wenn 100% Überschuß an Ce^{4+} zugegeben wurde.

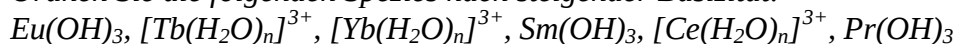
Skizzieren Sie eine Titrationskurve aus den oben ermittelten Werten.

(Hinweise: Es seien die Standardreduktionspotentiale gegeben:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$$

3.3 Die Seltenerdmetalle unterscheiden sich in ihren Eigenschaften.

Ordnen Sie die folgenden Spezies nach steigender Basizität:



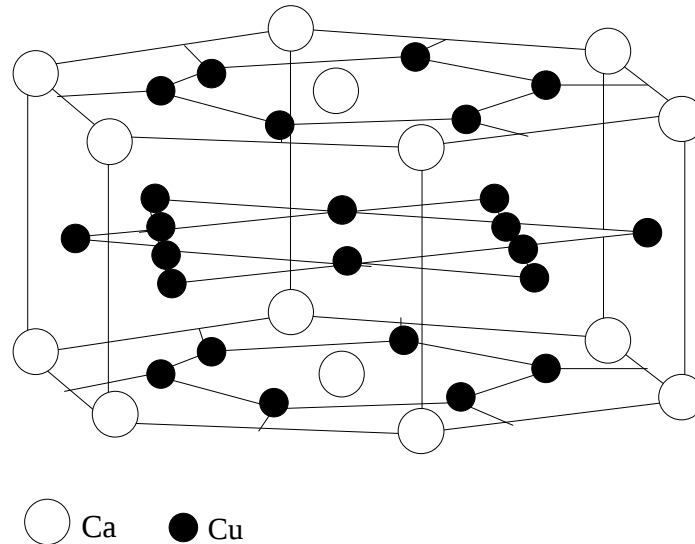
3.4 Es existieren nur drei Halogenide der Lanthanoiden vom Typ LnX_4 (A, B und C). Nur die Verbindung A kann durch Einwirken von X^- -Ionen aus wäßriger Ln^{4+} -Lösung dargestellt werden. Die beiden anderen (B und C) reagieren mit Wasser unter Gasbildung und können nur mit „wasserfreien“ Methoden dargestellt werden.

Wie lauten die exakten Formeln für die Verbindungen A, B und C?

Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion von B und C mit Wasser an.

3.5 Viele Legierungen wie LaNi_5 , LaCo_5 und CeCo_5 können elementaren Wasserstoff aufnehmen. Sie haben dieselbe Struktur wie die des unten gezeigten CaCu_5 . LaNi_5 kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem, jede Elementarzelle ($a = 511 \text{ pm}$, $c = 397 \text{ pm}$) enthält eine Formeleinheit LaNi_5 .

Berechnen Sie die Dichte dieser Legierung.



3.6 Die LaNi_5 -Legierung kann Wasserstoff bei einem Druck von mehr als 4 bar aufnehmen, bei einem kleineren Druck wieder abgeben. In der Elementarzelle gibt es Oktaeder- und sechs Tetraederlücken. Normalerweise werden die sechs Tetraederlücken mit Wasserstoffatomen besetzt, die Zusammensetzung lautet dann LaNi_5H_6 . Nehmen Sie an, das Volumen der Einheitszelle ändere sich durch die Wasserstoffatome nicht.

Berechnen Sie die Dichte von Wasserstoff in der Legierung und vergleichen Sie sie mit der von gasigem (Standardbedingungen) und flüssigem Wasserstoff.

Seltenerdmetalllegierungen können als Wasserstoffspeicherelektroden in Nickel-Hydrid-Akkus verwendet werden.

Diese Elektroden bilden in solchen Zellen den negativen Pol. Die positive Elektrode besteht aus Nickeloxidhydrat $[\text{NiO}(\text{OH})]$. Als Elektrolyt wird Kaliumhydroxidlösung verwendet. Nach dem Entladevorgang liegt auch Nickel(II)-hydroxid als Feststoff vor.

3.7 *Geben Sie an, welcher Vorgang beim Entladen eines solchen Akkus an der Anode, welcher an der Kathode und welcher insgesamt abläuft.*

3.8 *Berechnen Sie die Zellspannung unter folgenden Annahmen:*

$$T = 298 \text{ K} \quad pH = 13$$

$$\text{Aktivitäten von } H^+ \text{ und } OH^- = \text{deren Konzentrationen} \quad p(H_2) = 101,3 \text{ kPa}$$

Weiterhin seien die Standardpotentiale gegeben:

$$E^\circ(2 H^+ / H_2) = 0,00 \text{ V} \quad E^\circ[\text{NiO}(\text{OH}) / \text{Ni}(\text{OH})_2] \approx 0,49 \text{ V}$$

Aufgabe 4

Die Verbindung A dient in der Medizin als Heilmittel.

Ihre Struktur soll durch die folgenden Reaktionen und Überlegungen gefunden werden:

- Die Elementaranalyse der Substanz A liefert: 52,55% C, 5,11% H und 30,66% N.
- Hydrolyse von A ergibt die Verbindung B, von der ein ^1H -NMR-Spektrum erstellt wird. Weiter entsteht X. X reagiert mit Carbonylverbindungen zu Hydrazonen.
- Im ^1H -NMR-Spektrum von B sind zwei Peaks erkennbar, die beide in ein Dublett gespalten sind: ein Peak liegt bei 8,6-8,8 ppm, das andere bei 9,2-9,3 (beide Werte beziehen sich auf die Delta-Skala).
- B decarboxyliert bei Behandlung mit Natronkalk zu C, dessen katalytische Hydrierung zu D führt.
- Erschöpfende Methylierung von D mit Methyljodid und anschließende Reaktion mit Ag_2O gibt das Salz E, das sich beim starken Erwärmen zu F und Wasser umsetzt. F entfärbt Bromwasser.
- Die katalytische Hydrierung von F liefert G.
- Auch G wird wie D umgesetzt und liefert H + J.
- Nach Ozonolyse von H und reduktiver Aufarbeitung erhält man K [$M(\text{K}) = 72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] und Methanal.
- Das Monobromsubstitutionsprodukt von C ist L; die katalytische Hydrierung von L ergibt ein Racemat aus (+)-M und (-)-M.

4.1 Geben Sie die Strukturformeln der Substanzen A - K wieder.

4.2 Wie lautet der systematische Name für A?

4.3 Wie nennt man die Reaktionsschritte, die von D zu F und von G zu H und J führen?

4.4 Nach welchem Mechanismus reagiert die Verbindung D mit Methyljodid?

4.5 Zeichnen Sie die Struktur des (Sekundär-)Ozonids von H.

4.6 Stellen Sie das energieärmste Konformer des S-Enantiomeren der Verbindung M räumlich dar.

Aufgabe 5

1,3-Dihydroxypropanon bildet in einer Gleichgewichtsreaktion zwei optisch aktive Stereoisomere. Diese dimerisieren beim Stehenlassen spontan. Das Infrarot-Spektrum des Dimeren zeigt kein Absorptionspeak zwischen 1600 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} .

5.1 Schreiben Sie mit Hilfe von Strukturformeln alle Schritte zur Bildung der beiden Stereoisomeren auf.

5.2 Zeichnen Sie mit Hilfe von Fischer-Projektionsformeln die beiden Isomeren auf und bezeichnen Sie diese (nach Fischer).

5.3 Schreiben Sie die Strukturformeln für das Dimere ohne Berücksichtigung möglicher Stereochemie auf.

5.4 Schreiben Sie für das Dimere nur die möglichen Stereoisomeren mit Hayworth-Projektionsformeln auf, die Punktsymmetrie haben.

Bezeichnen Sie dabei in diesen Hayworth-Projektionsformeln jedes chirale C-Atom mit Hilfe der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln.

Dritte Runde, erster Teil

Aufgabe 1

Eine Probe enthält Magnesium- und Zinkpulver.

5,00 g dieser Probe werden mit einem Überschuß an verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei entstehen $3,258 \text{ dm}^3$ Wasserstoff .

($p = 1,046 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\vartheta = 18^\circ\text{C}$).

Berechnen Sie die Zusammensetzung der Probe in Massenprozent.

Aufgabe 2

Stellen Sie sich vor, Sie seien in einem Labor mit Standardausrüstung (Ausrüstung zum Erhitzen, Bechergläser, Reagenzgläser usw.), destilliertem Wasser und folgenden acht Chemikalien:

KOH 30% HCl KMnO₄ S Zn Cu;

das 7. und 8. Reagenz können Sie sich selbst aussuchen, es muß eine reine feste oder flüssige Substanz sein, keine Mischung und auch keine Lösung.

Zeigen Sie, wie man daraus möglichst viele gasförmige Stoffe herstellen kann.

Schreiben Sie dazu die chemischen Gleichungen der Reaktionen oder (mit Punktabzug) nur die nötigen Chemikalien auf.

- Wenn Erhitzen notwendig ist, schreiben Sie es ausdrücklich hin.
- Es muß sich dabei nicht um einstufige Reaktionen handeln, die Gasbildung kann auch nach mehreren Reaktionsschritten erfolgen.
- Elektrolysen sind nicht erlaubt, ebensowenig Teile der Ausrüstung (Glas, metallische Gegenstände) als Reaktionspartner.
- Die gefundenen Stoffe sollen bei 25°C und Standarddruck gasförmig sein.
- Die erhaltenen Gase müssen nicht sehr rein sein, für Gasgemische gibt es aber keine Punkte, es sei denn, Sie geben einen Weg der Trennung an.

Aufgabe 3

Quecksilber(II)-sulfid ist eines der am wenigsten löslichen Salze. Sein Löslichkeitsprodukt beträgt $1,58 \cdot 10^{-52} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$.

a) Berechnen Sie die Löslichkeit von HgS in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Gehen Sie dabei davon aus, daß keine Hydrolyse von Hg^{2+} und S^{2-} stattfindet.

Die unter (a) berechnete Löslichkeit weicht stark von der tatsächlich festgestellten ab. Berücksichtigt man die Hydrolyse, so erhält man nach einiger Rechenarbeit für den Zusammenhang der Konzentrationen von H^+ und S^{2-} die folgende Gleichung:

$$X^2 \cdot \left(1 + \frac{H}{K_{a2}} + \frac{H^2}{K_{a1}K_{a2}}\right) = K_{LP} \cdot \left(1 + \beta_1 \frac{K_W}{H} + \beta_2 \frac{K_W^2}{H^2}\right) \quad (1)$$

wobei H für $[\text{H}^+]$ und S für $[\text{S}^{2-}]$ steht.

Gegeben seien weiterhin:

- die Säurekonstanten für H_2S : $K_{a1} = 7,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $K_{a2} = 1,26 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- die Bildungskonstanten für die Komplexe aus Hg^{2+} und OH^- :
für $[\text{Hg}(\text{OH})]^+$: $\beta_1 = 2,00 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$
für $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$: $\beta_2 = 5,01 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6$
- $K_W = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$
- das Löslichkeitsprodukt $K_{LP} = 1,58 \cdot 10^{-52} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$

b) Geben Sie den Satz von Gleichungen an, der die Konzentrationen aller Ionen und Moleküle, die in der Lösung präsent sind, bestimmt. Aus diesem Satz von Gleichungen sollte man prinzipiell die Gleichung (1) herleiten können. (Das sollen Sie aber nicht tun!)

c) Im Lösungsgleichgewicht ist $\text{pH} = 7$.

Berechnen Sie die Konzentration freier Hg^{2+} - und S^{2-} -Ionen.

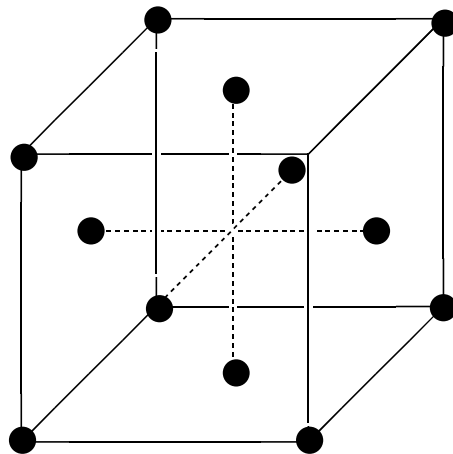
d) Berechnen Sie, ausgehend von den Daten und Gleichungen in (b) und (c) die wirkliche Löslichkeit von HgS in Wasser. Um welchen Faktor weicht sie vom Ergebnis in (a) ab?

e) Erklären Sie, warum die Hydrolyse von Hg^{2+} und S^{2-} den pH-Wert von reinem Wasser praktisch nicht verändert.

Aufgabe 4

In einer Cu-Zn-Legierung betragen die Molenbrüche $x(\text{Cu}) = 0,750$ und $x(\text{Zn}) = 0,250$. Die Legierung besitzt dieselbe Kristallstruktur wie reines Kupfer, nur ersetzen Zn-Atome einige der Cu-Atome nach einer Zufallsverteilung. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Cu-Atom oder ein Zn-Atom anzutreffen, proportional zur Zusammensetzung der Legierung ist. Man könnte sich also die Legierung aus hypothetischen Durchschnittsatomen $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}$ aufgebaut denken.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die Legierung ein kubisch flächenzentriertes Gitter besitzt. Die Dichte beträgt: $\rho = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$



Berechnen Sie den Radius des hypothetischen Durchschnittsatoms $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}$ in der Legierung.

Aufgabe 5

In einer Abwasserprobe einer Fabrik, die Detergentien herstellt, wurde die Eisenionenkonzentration bestimmt.

Für die Konzentration an Fe^{2+} -Ionen ergab sich $5,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, die Gesamtkonzentration an Fe^{3+} -Ionen wurde mit $4,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ festgestellt. Es wurde ebenfalls festgestellt, daß die Lösung FeF^{2+} -Ionen enthält.

Bei 298 K betrug das Redoxpotential E dieser Lösung $E = 0,84 \text{ V}$.

Bestimmen Sie die Konzentration von Fluorid im Abwasser in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ und in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Die Stabilitätskonstante $\beta(\text{FeF}^{2+})$ für den FeF^{2+} -Komplex beträgt $1,03 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

Aufgabe 6

Ein See ist ein offenes System, das sich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet. Der pH-Wert eines Sees wird, wenn keine Verunreinigungen vorliegen, durch die Menge des gelösten Kohlendioxids bestimmt.

Für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser gilt das Henrysche Gesetz: $K_H = \frac{[A_{aq}]}{p(A_g)}$

$([A_{aq}] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_{3(aq)}])$

$K_H = 75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$ bei 273 K)

Die Atmosphäre von Erde und Mars unterscheiden sich erheblich. Während auf der Erde ein Druck von 1 atm mit einem CO_2 -Gehalt von 0,033% herrscht, hat die Marsatmosphäre einen Druck von 0,99 atm mit einem Gehalt von 95,32% CO_2 .

a) Berechnen Sie den pH-Wert eines Sees auf dem Mars bei 0°C.

b) Welchen pH-Wert erwarten Sie, wenn Sie eine verschlossene Wasserprobe vom Mars auf der Erde öffnen, kräftig umrühren und den pH-Wert messen (bei 0°C)?

Führen Sie diese Rechnung einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers durch und vergleichen Sie die Ergebnisse.

Konstanten bei 273 K:

Ionenprodukt des Wassers: $K_W = 0,12 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$

$pK_s(CO_2 + H_2CO_3) = 6,59$ $pK_s(HCO_3^-) = 10,27$

Aufgabe 7

But-1-en wird mit Chlorwasserstoff in Ether umgesetzt und bildet die Verbindung A. A reagiert mit Kalilauge unter Substitution zu B, B reagiert in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu C.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zu den Verbindungen A, B und C und geben Sie die Namen der Verbindungen nach IUPAC an.

b) Formulieren Sie den Mechanismus der Addition an das Alken über Zwischenschritte.

c) Begründen Sie die Bildung von A aus But-1-en.

Bromwasserstoff ist häufig durch Spuren von Peroxidverbindungen verunreinigt.

d) Formulieren Sie die Umsetzung von But-1-en zu D mit derart verunreinigtem Bromwasserstoff.

e) Geben Sie den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion wieder und begründen Sie die Bildung von D.

Aufgabe 8

Glycin ist die am einfachsten gebaute Aminosäure. Wird ein H-Atom der CH₂-Gruppe durch ein Deuterium-Atom ersetzt, entstehen zwei optisch aktive Verbindungen.

a) Zeichnen Sie die beiden optisch aktiven Verbindungen räumlich auf und benennen Sie diese mit Hilfe der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (R-S-Nomenklatur; CIP-Regeln).

b) Zeichnen Sie sämtliche Stereoisomere von Threonin (2-Amino-3-hydroxybutansäure) entsprechend (a) räumlich auf und bezeichnen Sie jeweils nach den CIP-Regeln. Bezeichnen Sie ferner die Art der Stereoisomerie, die zwischen den einzelnen Verbindungen besteht.

Aufgabe 9

Wird ein CN⁻-Ligand in Metall-Cyano-Komplexen mit einem Eisen-, Cobalt-, Chrom usw. Zentralatom durch einen NO-, NO⁺- bzw. durch einen NO⁻-Liganden ersetzt, entstehen Komplexe mit besonderen Eigenschaften.

Gegeben sei die folgende Tabelle:

	K ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]	K ₃ [Co(CN) ₅ (NO)]
Stretschwingung von (NO) ^x in cm ⁻¹	1940	1125
Bindungslänge in (NO) ^x	1,13	1,16
Magnetisches Moment	0	0
weitere Eigenschaften	----	----

	K ₃ [Cr(CN) ₅ (NO)]	NO-Gas
Stretschwingung von (NO) ^x in cm ⁻¹	1645	1840-1880
Bindungslänge in (NO) ^x	----	1,15
Magnetisches Moment	1,89	0,16
weitere Eigenschaften	Lösung grün, leicht oxidierbar	----

(x: entweder keine, positive oder negative Ladung)

a) Geben Sie die Wertigkeit des Zentralatoms in den jeweiligen Eisen-Cobalt- und Chrom-Komplexen an. Bestimmen Sie die Ladung des NO-Liganden.

b) Geben Sie für alle drei Komplexe die Elektronenanzahl nach der VB-Methode wieder (nur 3.Schale:d und 4.Schale:s, p und d). Erklären Sie die magnetischen Eigenschaften.

c) Geben Sie die Elektronenanzahl von [NO]⁺ an. Geben Sie zwei zu [NO]⁺ isoelektronische Komplexliganden (d.h. solche mit gleicher Elektronenanzahl) an.

Aufgabe 10

Untersucht wurde ein Gemisch, das aus zwei Estern HCOOR_1 und R_2COOR_3 besteht. Die Masse des Gemisches beträgt 0,74 g.

- (a) Die Hydrolyse des Gemisches verbraucht 7,0 g 8,0%-iger wäßriger Kaliumhydroxidlösung. (Massenprozent)
- (b) Das ursprüngliche Estergemisch wurde mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, wobei ein Gasgemisch, welches aus zwei Gasen bestand, aufgefangen und untersucht werden konnte:
Das Gasgemisch wurde langsam durch eine im Überschuß vorgelegte wäßrige Bromlösung bekannter Masse geleitet. Die Masse der Gasportion nahm dabei um ein Drittel ab, ihre Dichte blieb aber erhalten.

a) Geben Sie die allgemeine Reaktionsgleichung der Esterhydrolyse mit Kaliumhydroxid an. Bestimmen Sie dann die molare Masse des Estergemisches (als ob es ein Reinstoff wäre).

b) Bestimmen Sie die Komponenten und die gesamte Masse des Gasgemisches.

c) Bestimmen Sie die beiden Esterkomponenten im Estergemisch.

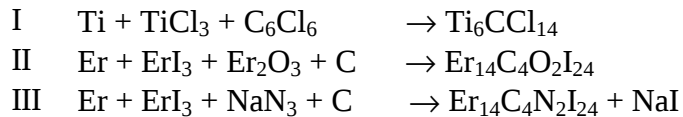
Dritte Runde, zweiter Teil

Aufgabe 1

a) 1984 wurden in Westeuropa in 487 Anlagen 9,1 Millionen Tonnen Chlor aus Kochsalz erzeugt. Die westeuropäische Nachfrage am Coprodukt Natronlauge betrug in Westeuropa in der gleichen Zeit 8,6 Millionen Tonnen (bezogen auf Natriumhydroxid).

Berechnen Sie, ob die nachgefragte Menge Natronlauge der erzeugten Menge entspricht, bzw. wieviel davon anderweitig verwendet oder woanders her bezogen werden mußte.

b) Frank Steffen, Teilnehmer der Chemie-Olympiade 1990 in Paris, schrieb seine Diplomarbeit in einer Arbeitsgruppe, in der die unten angegebenen Reaktionen durchgeführt wurden. Die Reaktionsgleichungen sind offensichtlich nicht abgestimmt:



Stimmen Sie die Reaktionsgleichungen ab.

Aufgabe 2

a) Ordnen Sie die Teilchen jeder Gruppe zunehmend nach Atom- bzw. Ionenradien:

I) H, Rb, Cs, Li

II) Be, Na, Mg, Al

III) K, K^+ , Ca, Ca^{2+}

IV) Al^{3+} , P^{3-} , O^{2-} , Cl^-

b) Ordnen Sie die Teilchen jeder Gruppe nach zunehmenden ersten Ionisierungsenergien:

I) H, Rb, Cs, Li

II) Al, P, Si, P^+

c) Ordnen Sie die folgenden Teilchen nach fallender Elektronenaffinität (=Energieänderung bei Aufnahme eines Elektrons; zum Beispiel $\Delta H_{Cl} = -349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$):

I) H, F, I, He

d) Ordnen Sie die folgenden Ionen nach zunehmender Polarisierbarkeit:

I) K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cs^+

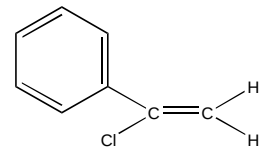
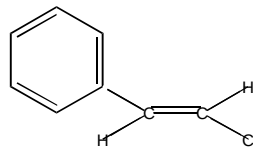
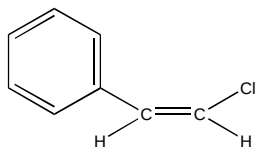
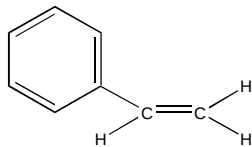
II) Cl^- , Br^- , N^{3-} , O^{2-}

e) Welche Verbindung aus den folgenden Gruppen hat jeweils die höchste Siedetemperatur?

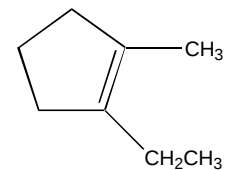
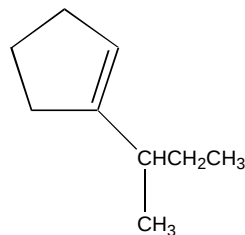
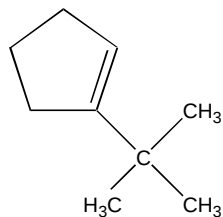
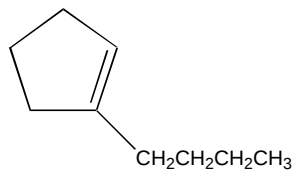
I) HCl, HF, HI, HBr

II) CH_4 , CH_3Br , CH_3-CH_3 , CH_3F

III)



IV)



Aufgabe 3

a) In ein Becherglas werden 180 cm^3 Salzsäure der (unbekannten) Konzentration x gegeben. Es werden dann 120 cm^3 Silbernitratlösung ($c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) hinzugefügt. Anschließend werden 2 Elektroden in das Becherglas gehalten. Es handelt sich dabei um ein Silberblech und um ein von Wasserstoff umspültes Platinblech. Zwischen den Elektroden wird eine Spannung von $0,378 \text{ V}$ gemessen, wobei die Wasserstoffelektrode den Minuspol bildet. ($T = 298 \text{ K}$)

Berechnen Sie x .

b) Der Versuch wird in gleicher Weise durchgeführt. Verändert ist lediglich die (unbekannte) Konzentration x der Salzsäure. Es werden dann $0,807 \text{ V}$ gemessen.

Berechnen Sie ebenfalls x .

Konstanten:

Löslichkeitsprodukt: $K_{LP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ bei 298 K

Normalpotential: $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = + 0,800 \text{ V}$

Aufgabe 4

Ein Gemisch enthält Na_3AsO_4 , NaCl und inertes, lösliches Material.

Eine Lösung von $0,3245 \text{ g}$ dieses Gemisches werden mit $50,0 \text{ cm}^3$ einer Silbernitratlösung versetzt ($c = 0,1312 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Der Niederschlag wird abfiltriert.

Im Filtrat wird der Überschuß an Ag^+ mit KSCN -Lösung ($c = 0,0957 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) titriert. Verbrauch: $18,7 \text{ cm}^3$

Der Niederschlag wird mit verdünnter HNO_3 behandelt. Der verbleibende Niederschlag wird erneut abfiltriert, das Filtrat mit der gleichen KSCN -Lösung titriert. Verbrauch: $35,2 \text{ cm}^3$.

Berechnen Sie die Zusammensetzung des Gemisches in Massenprozent.

Aufgabe 5

Tenside bestehen aus Molekülen mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil, die in Wasser Micellen bilden können. Diese Micellen bilden sich, wenn die Konzentration des Tensids eine bestimmte kritische Konzentration (c_K) erreicht hat. Bei kleineren Konzentrationen als c_K liegen nur Monomere vor, sobald c_K erreicht wird, bilden alle weiter hinzugefügten Tensidmoleküle Micellen. Die Konzentration an Monomeren beträgt dann c_K , unabhängig davon, wieviel Tensid auch weiterhin zugefügt wird.

Die Formel für ein solches Tensid T ist $C_{12}H_{25}-(O-CH_2-CH_2)_5-OH$.

Thermodynamische Daten von T wurden mit einem sehr empfindlichen Kalorimeter bestimmt: Es liegt eine Stammlösung von T mit $c = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ vor. Diese Konzentration liegt weit über c_K .

$8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ dieser Stammlösung wurden zu 100 cm^3 Wasser in ein Kalorimeter gegeben. Die Temperatur erhöhte sich um $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}$.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters inklusive 100 cm^3 Wasser betrug $452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, die Temperatur im Gefäß betrug 298 K .

a) Berechnen Sie die Wärmemenge, die im Kalorimeter frei wird.

Eine weitere Portion von $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ der Stammlösung von T wurde in das Kalorimeter gegeben. Die Temperatur stieg jetzt um $0,74 \cdot 10^{-4} \text{ K}$. Bei einer dritten Zugabe einer solchen Portion konnte keine Temperaturänderung mehr festgestellt werden.

b) Erklären Sie diesen Sachverhalt.

c) Berechnen Sie c_K für T.

Das Gleichgewicht zwischen Micellen und monomerer Form kann geschrieben werden als $T_{\text{Monomer}} \rightleftharpoons T_{\text{Micelle}}$.

Die Micellen können als eigene Phase betrachtet werden, so daß die Konzentration $c(T_{\text{Micelle}})$ im Term der Gleichgewichtskonstanten nicht auftaucht: $K = \frac{1}{c(T_{\text{Monomer}})}$

d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K.

e) Berechnen Sie ΔG° und ΔS° für die Umwandlung von T_{Monomer} in T_{Micelle} .

Aufgabe 6

a) Die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von 1,1-Difluorethan



wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen:

T(K)	702	720	733	760	780	795
k (10^{-7} s^{-1})	7,9	26	52	250	620	1700

Bestimmen Sie mit einer graphischen Methode die Aktivierungsenergie für den Zerfall.

b) Bei der Hydrolyse von t-Butylbromid ergaben sich bei 20°C die folgenden Konzentrationen an t-Butylbromid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit:

t (min)	0	2	5	10	15
c ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	9,60	8,63	8,00	6,68	5,57

t (min)	18	19	28	38	60
c ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	4,99	4,82	3,47	2,42	1,09

b₁) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung.

b₂) Wie lange dauert es, bis eine Konzentration von $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ erreicht ist?

b₃) Wie lange dauert es, die unter (b₂) angegebene Konzentration zu erreichen, wenn man mit einer 10-mal größeren Anfangskonzentration startet?

Aufgabe 7

Gegeben seien vier Proben. Die Bestimmung ihrer Summenformel ergab:
 C_7H_{14} bzw. $C_4H_{10}O$ bzw. C_2H_4O bzw. C_4H_8O

Die Proben werden jeweils mit

- Wasserstoff (Katalysator: Additions- und Reduktionsreaktion)
- Fehlingscher Lösung
- 2,4-Dinitrophenylhydrazin

umgesetzt.

Zusätzlich wird die optische Aktivität der Proben gemessen.

Dabei wird folgende Tabelle erhalten:

Probe	Reaktion mit H_2 und Katalysator	Reaktion mit Fehlingscher Lösung	Optische Aktivität	Reaktion mit 2,4- Dinitrophenylhydrazin
1	+	+	-	+
2	-	-	+	-
3	+	-	-	+
4	+	-	+	-

(+) → positive Reaktion (-) → keine Reaktion

Ordnen Sie die Summenformeln den Probennummern zu und geben Sie eine mögliche Strukturformel an. (Dabei dürfen Sie die Summenformeln jeweils nur einmal benutzen.)

Antwortschema:

Probe	Summenformel	mögliche Strukturformel
1		
2		
3		
4		

Aufgabe 8

Halogenalkane RX reagieren leicht mit Hydroxidionen OH^- , wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der beiden Reaktionspartner abhängt.

a) Formulieren Sie die allgemeine Reaktionsgleichung der Reaktion von Alkylhalogeniden mit Hydroxidionen und geben Sie die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dc}{dt}$ und den Konzentrationen der Reaktionspartner an.

b) Formulieren Sie den Mechanismus dieser Reaktion. Geben Sie das Energiediagramm dieser Reaktion wieder.

c) Wie verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn

- die Hydroxidionen durch Alkoholate bzw.
- primäre Halogenalkane durch sekundäre Halogenalkane ersetzt werden? Begründen Sie Ihre Aussage durch den Reaktionsmechanismus und durch das Energiediagramm.

d) (2S)-2-Chlorbutan wird mit OH^- -Ionen umgesetzt.

Zeichnen Sie die Ausgangsverbindung und die Endverbindung räumlich auf und geben Sie den IUPAC-Namen der Endverbindung an.

e) 2,2-Dimethylpropylbromid wird einmal mit reinem Ethanol und zum anderen mit Ethanolat umgesetzt. Es entstehen zwei unterschiedliche Ether.

Geben Sie die jeweiligen Reaktionsgleichungen und den Reaktionsmechanismus der Reaktion an. Wie heißen die beiden Ether nach der IUPAC-Nomenklatur?

Aufgabe 9

Die Verbindung A hat die Summenformel C_6H_{12} . Sie reagiert mit Wasserstoff im Stoffmengenverhältnis 1:1 zu B.

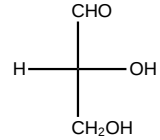
Die Oxidation von A mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung führt zu einer Säure C und zu einem Keton D. Sowohl die Säure wie das Keton sind in Wasser beliebig löslich.

Geben Sie die Strukturformeln und die IUPAC-Namen der Verbindungen A bis D wieder.

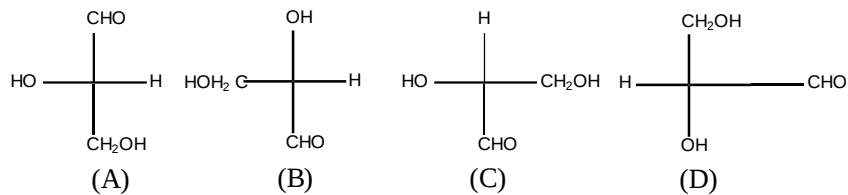
Aufgabe 10

Nach Vereinbarung repräsentieren in der Fischer-Projektion horizontale Striche Bindungen, die aus der Papierebene kommen und vertikale Striche Bindungen, die in die Papierebene gehen.

a) Wie heißt das nebenstehende, in der Fischer-Projektion gezeichnete Enantiomer in der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur? Zeichnen Sie seine räumliche Formel.

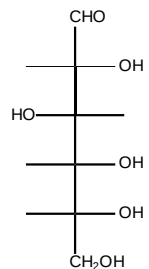


b) Welche nachfolgenden Fischer-Projektionen repräsentieren das gleiche Enantiomer? Geben Sie deren Namen an.



Zur Bestimmung der räumlichen Struktur der Zucker führt Fischer nachfolgende Synthese durch:

D-Glucose wird mit konzentrierter Salpetersäure zu Gluconsäure oxidiert. Diese Säure kann zwei Sechsring-Laktone bilden. Die Laktone wurden getrennt und mit Natriumamalgam reduziert. Es entstand D-Glucose und L-Glucose. Die Formel von D-Glucose ist nebenstehend wiedergegeben.



Geben Sie alle durchgeführten Reaktionen in Fischer-Projektionen wieder. Welcher Weg führte zu D-Glucose und welcher zu L-Glucose?

Vierte Runde

Aufgabe 1

Zu einer Harnstoffprobe werden 25 cm³ einer 0,1M Lösung von Brom (Br₂) in verdünnter Natronlauge gegeben. Nach 15 Minuten wird das Gemisch mit verdünnter Salzsäure neutralisiert auf pH = 7.

Danach wurde die Lösung mit 0,1M Natriumarsenit-Lösung titriert. Verbrauch: 6,7 cm³

a) Geben Sie die abgestimmten Gleichungen aller ablaufenden Reaktionen an.

b) Berechnen Sie die eingesetzte Menge Harnstoff in mmol und in mg.

c) Bestimmen Sie das Redoxpotential der Lösung am Endpunkt der Titration unter der Voraussetzung, daß der Titrationsfehler + 0,1% beträgt. (T = 298 K)

$$E^{\circ}(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,560 \text{ V}$$

Aufgabe 2

In eine gesättigte Lösung von Kaliumiodid, die mit Salzsäure angesäuert ist, wird Chlor eingeleitet, bis ein schwarzer Niederschlag A auszufallen beginnt.

Erhitzt man dann den trockenen Niederschlag A, sublimiert er vollständig zu einem violetten Gas, das sich dann als dunkle Kristalle mit metallischem Glanz niederschlägt.

Eine Probe der tiefgefärbten Flüssigkeit wurde abgenommen. Aus dieser Probe wurde die dunkle Verbindung B isoliert, die 90,7 (Massen-)% Iod enthält.

Durch die Ausgangslösung wird weiterhin Chlor geleitet. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Kühlt man diese dunkelrote Lösung mit Eis, fallen Kristalle einer Verbindung C aus. Erhitzt man eine Portion C auf 160°C, verliert sie 68,6% ihrer Masse. Dabei entsteht eine weiße Stoffart D, die sich gut in Wasser löst.

Das Massenspektrum des Gases, das beim Erhitzen von C entsteht, zeigt -neben anderen- zwei Peaks bei $m/z = 162$ und 164 mit einem Intensitätsverhältnis 3:1.

Läßt man weiterhin Chlor durch die Lösung blubbern, fällt nach einiger Zeit ein gelber kristalliner Niederschlag aus. Filtriert man ihn ab und trocknet ihn, erhält man die Verbindung E, die die gleichen Elemente wie C enthält.

Rührt man 1 mmol E mit einem Überschuß an Kaliumiodidlösung, bildet sich eine tiefrote Lösung, die B enthält. Diese Lösung wurde mit Natriumthiosulfat bis zur Farblosigkeit titriert. Verbrauch: 4 mmol Thiosulfat.

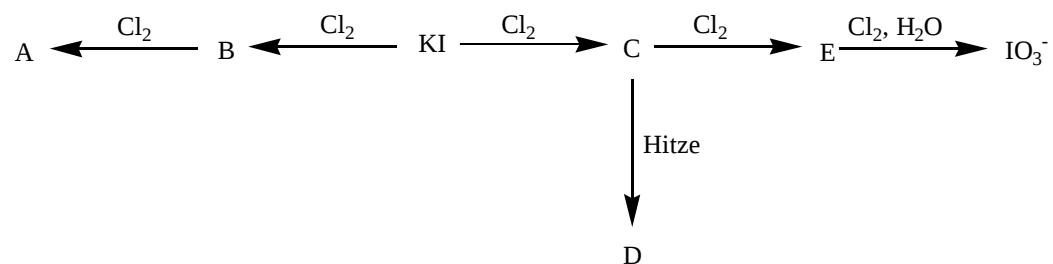
Leitet man durch die wäßrige Lösung von E weiterhin Chlor, wird sie schließlich farblos, was auf die Bildung von Iodat-Ionen zurückzuführen ist.

a) Geben Sie die Formeln von A, B und D an.

b) Welchen Molekülen (bzw. Molekülionen) können den Peaks bei $m/z = 162$ und 164 zugeordnet werden? Geben Sie eine andere Verbindung an, deren Molekülion im Massenspektrum ebenfalls zwei Peaks mit dem Intensitätsverhältnis 3:1 zeigt.

c) Geben Sie die Formeln der Verbindungen C und E an.

d) Geben Sie die abgestimmten Gleichungen der Reaktionen im folgenden Schema:



Aufgabe 3

Gegeben sei die Lösung einer einbasigen Säure. Die Dichte beträgt $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, der Gehalt an Säure 0,226 Massenprozent und der pH-Wert 2,536.

Nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen steigt der pH-Wert auf 2,692.

a) Berechnen Sie die Säurekonstante K_a .

b) Berechnen Sie die molare Konzentration c_0 der Säure in der Anfangslösung.

c) Berechnen Sie die molare Masse und die chemische Formel der Säure.

In der Lösung mit der Konzentration c_0 einer beliebigen Säure mit der Säurekonstanten K_s sei $c(\text{H}^+) = a$. Nach n -facher ($n > 1$) Verdünnung der Säure sei die Konzentration $c(\text{H}^+) = b$.

d) Bestimmen Sie eine obere und eine untere Grenze der pH-Wert-Änderung in Abhängigkeit von n . Vernachlässigen Sie dabei die Eigendissoziation des Wassers.

Aufgabe 4

Prüfen Sie, ob es möglich ist, 100 mg metallisches Silber in 100 ml einer 0,1M Ammoniaklösung „aufzulösen“, die an der Luft steht.

Gegeben seien:

- $p = 1020\text{ hPa}$
- $T = 298\text{ K}$
- Basenkonstante von Ammoniak: $K_b = 1,74 \cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- Stabilitätskonstante für $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$: $\beta_1 = 2,1 \cdot 10^3\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$
- Stabilitätskonstante für $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7\text{ mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6$
- $E^\circ_1(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,799\text{ V}$
- $E^\circ_2(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0,401\text{ V}$
- Luft enthält 20,95% Sauerstoff.

Aufgabe 5

Bei 293,16 K hat gasförmiges Distickstofftetroxid (N_2O_4) eine Dissoziationsenthalpie von $57,360 \text{ kJmol}^{-1}$.

Die Dissoziationsenthalpie in einer verdünnten Lösung von N_2O_4 in CCl_4 beträgt $78,940 \text{ kJmol}^{-1}$.

Bei 293 K beträgt der Dampfdruck über flüssigem N_2O_4 1013 hPa, bei 281 K sind es 519 hPa.

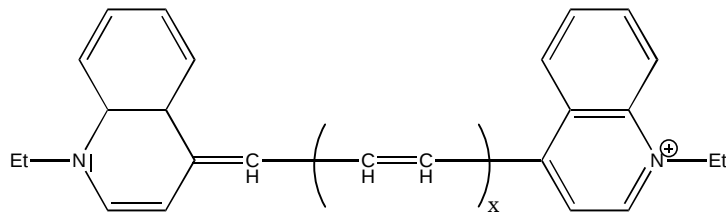
Die folgenden Annahmen sind zu machen:

- Die Lösung von N_2O_4 in CCl_4 ist ideal, das heißt die Verdampfungsenthalpie von N_2O_4 aus der Lösung ist genauso groß wie bei flüssigem N_2O_4 .
- Die thermodynamischen Funktionen H und S sind im Bereich von 280 K bis 300 K temperaturunabhängig.

a) Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie von N_2O_4 bei 20°C .

b) Berechnen Sie die Verdampfungsenthalpie von NO_2 bei 20°C .

Aufgabe 6



Die Moleküle der Polymethinfarbstoffe obiger Serie mit $x = 0, 1, 2, \dots$ enthalten ein konjugiertes π -Elektronensystem. Die Absorptionsspektren dieser Farbstoffe hängen von den Elektronenübergängen im π -Elektronensystem ab. Die Elektronenzustände werden allgemein beschrieben durch das einfache Modell eines eindimensionalen Kastens mit undurchdringlichen Wänden, in dem sich die π -Elektronen bewegen. Die Energie der Elektronen in diesem Modell ist gegeben durch $E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$

[$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js (Plancksches Wirkungsquantum

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

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

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

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

[b = Anzahl der Bindungen in der Kette zwischen den Stickstoffatomen

l = durchschnittliche Bindungslänge im konjugierten System

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

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

Die Wellenlänge des absorbierten Lichts beim Elektronenübergang ist $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$, wobei $c = 3 \cdot 10^8$ ms⁻¹ die Lichtgeschwindigkeit und ΔE der Energieunterschied der Elektronenzustände ist.

a) Bestimmen Sie bei gegebenem x die Anzahl der π -Elektronen im konjugierten System zwischen den Stickstoffatomen, die Anzahl b der Bindungen und die Zahl N der im Grundzustand der Elektronen besetzten Orbitale in diesem System.

b) Die größte Wellenlänge $\lambda_{\max}$ im Spektrum wird bestimmt durch den Elektronenübergang vom höchsten besetzten (HOMO) in das niedrigste unbesetzte (LUMO) Orbital. Geben Sie bei gegebenem x eine Gleichung an für $\lambda_{\max}$ in Abhängigkeit von l und γ .

c) Für die ersten zwei Farbstoffe der Serie beträgt die maximale Wellenlänge $\lambda_{\max} = 592,2$ nm beziehungsweise $\lambda_{\max} = 706,0$ nm. Berechnen Sie l und γ .

d) Einer dieser Farbstoffe hat eine Absorptionsbande bei der Wellenlänge $\lambda = 440,9$ nm im sichtbaren Spektrum. Zeigen Sie, daß hier $x = 3$ ist und der Elektronenübergang vom HOMO nicht auf das LUMO, sondern auf das nächsthöhere Energieniveau erfolgt.

Aufgabe 7

Für eine Manganbestimmung werden 0,134 g Stahl in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung wird auf 100 cm³ verdünnt. 20 cm³ dieser Lösung werden mit einem Überschuß an KIO₄ versetzt. Die entstehende tief gefärbte Lösung wird auf 50 cm³ verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung, gemessen an der Hauptabsorptionsbande bei 530 nm, betrug 0,21 bei einer Zellenlänge von 10 mm. Die Extinktion einer Standardlösung, die genau 1,0·10⁻³ mg·ml⁻¹ Mangan enthält, ergibt unter den gleichen Präparations- und Meßmethoden 0,12.

a) Geben Sie die Farbe der entstehenden Verbindung, ihre Formel und die abgestimmte Reaktionsgleichung ihrer Bildung an.

b) Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten der farbigen Lösung.

c) Welche Farbe sollte der optische Filter bei dieser Extinktionsmessung haben?

d) Berechnen Sie den Massengehalt Mangan in der Stahlprobe.

Der molare Absorptionskoeffizient für Anilin bei $\lambda_{\text{max}} = 279,1$ nm beträgt $\epsilon = 1,48 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, die protonierte Form von Anilin absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht.

Die Transmission* einer 2,0·10⁻⁴M Anilin-Lösung in einer Zelle der Länge 20 mm bei 279,1 nm beträgt 0,92 (92%). Der pH-Wert dieser Lösung ist 3,61.

e) Berechnen Sie den pK_b-Wert von Anilin.

*Transmission: Bruchteil der Intensität des Lichts, das durch eine Probe hindurchgeht

Aufgabe 8

Die Bromierung von Alkenen in Gegenwart von Lewis-Säuren ist eine vielfach benutzte Reaktion in der organischen Chemie.

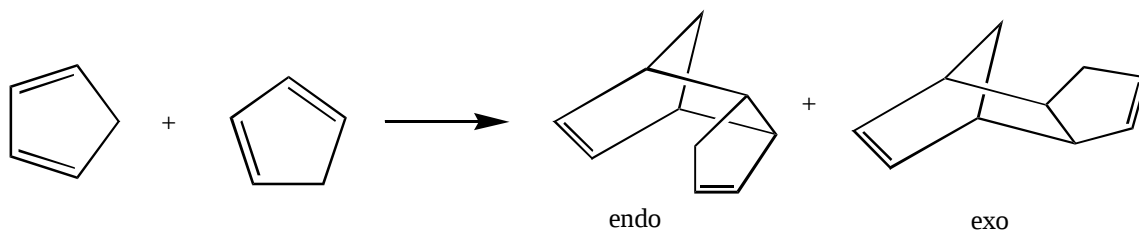
a) Geben Sie den Mechanismus an und die verschieden möglichen Isomere bei der Addition von Br_2 an trans-2-Chlorbut-2-en.
(Verwenden Sie zur Benennung die CIP-Nomenklatur.)

Bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ mit Brom unter denselben Bedingungen entsteht ein Lacton.

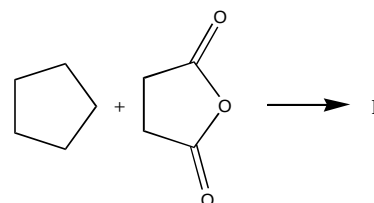
b) Geben Sie die Strukturformel und den Reaktionsmechanismus zum Lacton an.

c) Gibt jede ungesättigte Fettsäure bei dieser Reaktion ein Lacton?

Im folgenden Reaktionsmechanismus ist eine allgemeine Diels-Alder-Reaktion angegeben. Dabei können ein endo- und ein exo-Produkt entstehen (je nach Reaktionsbedingungen und Art der Diene und Dienophile).



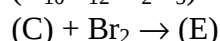
d) Geben Sie die möglichen Produkte der Reaktion von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid an.



Man setzt das tatsächliche Produkt P zunächst mit Methanol (im Überschuß und in Gegenwart einer starken Säure unter Rückfluß) zu B ($C_{11}H_{14}O_4$) um, und B dann in Gegenwart von Brom zu D ($C_{10}H_{11}BrO_4$): $(B) + Br_2 + H_2O \rightarrow (D) + HBr + CH_3OH$

e) Geben Sie die Strukturformeln von B und D an. Welches Produkt P wurde also gebildet?

Verwendet man Furan statt Cyclopentadien, erhält man statt P ein Produkt O und statt der Verbindung B die Verbindung C ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$), die in der folgenden Weise mit Brom zu E ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$) reagiert:



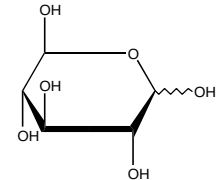
f) Geben Sie die Strukturformeln von O, C und E an und erklären Sie den Sachverhalt.

Aufgabe 9

Acetale werden oft als Schutzgruppen in der organischen Zucker-Chemie verwendet. Dazu verwendet man das einfachste Keton A.

a) Wählen Sie einen beliebigen Zucker und geben Sie die Reaktion an. Welche Art von Katalysator verwendet man?

Glucose und Allose sind Epimere am dritten C-Atom. Die Strukturformel von Glucose ist:



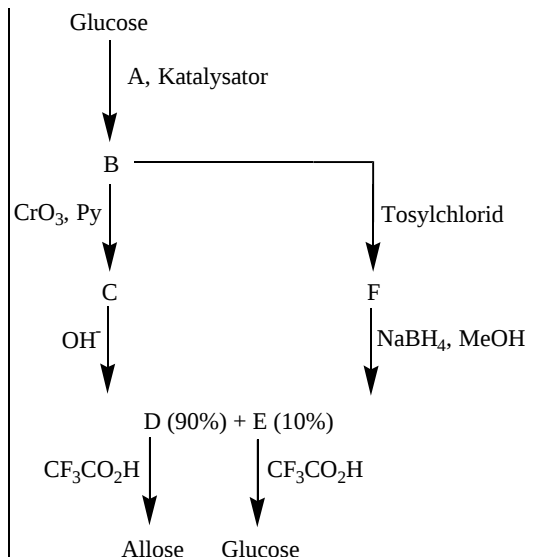
b) Warum ist die Konfiguration der einen OH-Gruppe nicht genau angegeben?

c) Könnte es auch eine Fünfring-Struktur der Glucose geben? Wenn ja, zeichnen Sie diese Struktur und erklären Sie den Sachverhalt.

Nebenstehend ist eine Synthese der Glucose in sein Epimer, Allose, wiedergegeben:

d) Zeichnen Sie die Reaktionsschemata mit den Strukturformeln von A bis F.

e) Warum erhält man nicht ein 1:1-Gemisch aus Glucose und Allose?



Aufgabe 10

Teil I

Untersucht wird ein Gasgemisch aus Propen und isomeren Butenen mit Hilfe verschiedener Experimente.

a) *Geben Sie an, welche möglichen Verbindungen im Gasgemisch gesucht werden müssen, indem Sie die Namen und Strukturen der möglichen Verbindungen angeben.*

Die Ozonolyse eines Teils des Gasgemisches mit anschließender oxidativer Aufarbeitung mit H_2O_2 ergibt neben CO_2 ausschließlich zwei Carbonsäuren. Bestimmt man die Molmasse der entstehenden Carbonsäuren (entsprechend dem Gasgemischverhältnis), so erhält man eine mittlere Molmasse von $M_{\text{OZ}} = 62,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ein weiterer Teil des Gasgemisches wird mit schwach alkalischer Permanganat-Lösung umgesetzt. Die stereospezifische Umsetzung führt zu einem Gemisch von 1,2-Diolen. Diese werden mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin umgesetzt und mit Hilfe der Flüssigkeitschromatographie untersucht. Es werden drei separate Peaks identifiziert. Nachdem eine chirale Säulenpackung benutzt wurde, spaltet sich jeder der drei Peaks in zwei weitere Peaks mit der gleichen Intensität auf.

b) *Geben Sie die Strukturformeln aller Ozonolyseprodukte der möglichen Verbindungen im Gasgemisch wieder.*

c) *Welche Art der stereospezifischen Hydroxylierung findet mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung statt? Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus am Beispiel des Propens. Zeichnen Sie mögliche isomere Verbindungen und benennen Sie diese nach der CIP-Nomenklatur.*

d) *Geben Sie die IUPAC-Namen aller möglichen isomeren Diole wieder, die aus dem Propen-Buten-Gemisch entstehen können.*

e) *Formulieren Sie an einem Beispiel die Umsetzung eines Diols mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (Strukturformeln!).*

f) *Welche Gase lassen sich nach den bisherigen Analysen sicher ausschließen? Begründen Sie Ihre Antwort.*

Zur Bestimmung der molaren Anteile der vorhandenen Gase wurde ein weiteres Experiment durchgeführt: Ein Teil des Gasgemisches wurde hydriert. Dabei erhöht sich der Wasserstoffanteil des hydrierten Gasgemisches um 3,19%.

Zusammen mit dem Ergebnis, daß die mittlere Molmasse der gefundenen Säuren bei der Ozonolyse des Gasgemisches bei $62,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ lag (siehe oben), können die molaren Anteile berechnet werden.

g) *Berechnen Sie die molaren Anteile der vorhandenen Gase im Gasgemisch.*

$$\left(\sum_{x=1}^{x=n} a_x = 1 \right)$$

Teil II

(Dieser Teil II kann unabhängig von den Lösungen im Teil I bearbeitet werden. Zur Berechnung der Bildungsenthalpien ist dann von fiktiven Molfraktionen (Werte zwischen 0,2 und 0,5) auszugehen. Es geht um das Prinzip der Berechnung.)

Um den (de)stabilisierenden Einfluß einer Alkylgruppe auf eine Doppelbindung zu untersuchen, wurde die Hydrierungswärme im Kalorimeter gemessen. Sie betrug für das Gasgemisch $28,625 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

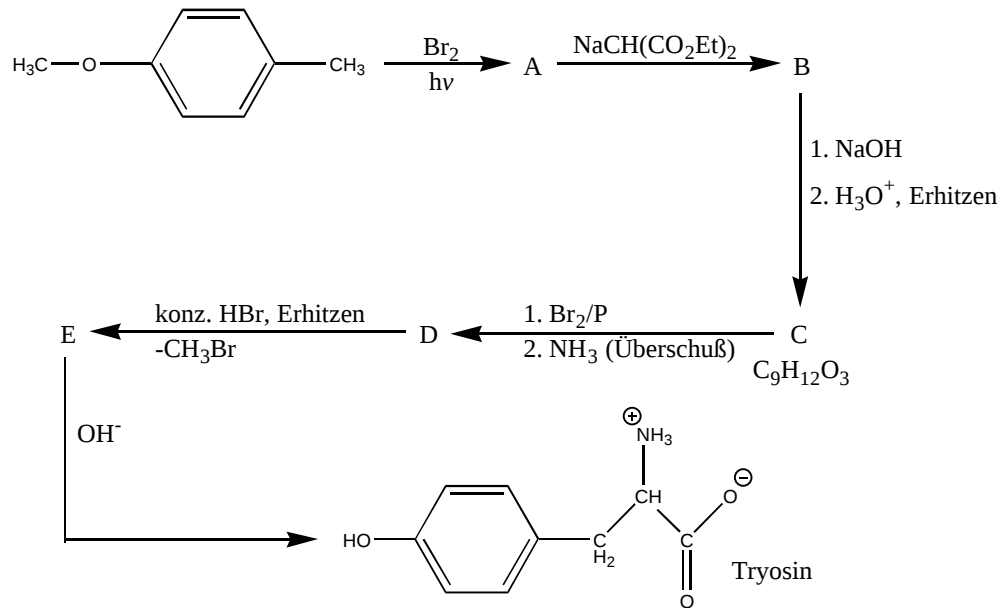
Die Hydrierungsenthalpie für Ethen beträgt $-32,600 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

***h)** Berechnen Sie die Bildungsenthalpie ΔH_{alkyl} aus der Hydrierungswärme des Gasgemisches. Nehmen Sie dabei an, daß zur Berechnung der Hydrierungswärme nur die Doppelbindung und die Anzahl der Alkylgruppen berücksichtigt werden müssen.*

***i)** Geben Sie die ungefähren Bildungsenthalpien von Propen und den isomeren Butenen an (nach benannter Vereinfachung).*

Aufgabe 11

Das folgende Schema zeigt die Synthese von Tryosin:



a) Geben Sie die fehlenden Strukturformeln der Verbindungen A bis E an.

b) Warum kann man nicht von *p*-Kresol (Fall a) bzw. von Phenol (Fall b) ausgehen?

Ein Charakteristikum von Aminosäuren -insbesondere zur elektrophoretischen Auftrennung verwendet- ist der isoelektrische Punkt.

Die pK_s -Werte der $\alpha\text{-CO}_2\text{H}$ -Gruppe und der $\alpha\text{-NH}_3^+$ -Gruppe sind:
 $\text{pK}_{s1} = 2,2$ und $\text{pK}_{s2} = 9,1$

c) Berechnen Sie den isoelektrischen Punkt. Welche Form der Aminosäuren tritt im sauren bzw. basischen Milieu auf?

d) Wie verhalten sich die drei Formen der Aminosäuren bei der Elektrophorese?

Teil 2

Klausuren des Auswahlverfahrens Lösungen

Erste Runde

Aufgabe 1

Anhand der Niederschlagsbildung ergibt sich folgende Zuordnung:

Rg.Nr.	Inhalt
1	Bleinitrat
2	Magnesiumnitrat
3	Natriumhydroxid
4	Aluminiumchlorid
5	Silbernitrat
6	Kaliumchlorid
7	Zinknitrat

Aufgabe 2

50 cm³ Salzsäure der genannten Konzentration enthalten 0,07 mol HCl.

2 g Zink entsprechen 0,0305 mol Zink, die vollständig mit HCl reagieren. Dabei entweichen 0,0305 mol H₂.

1 g Zink + 1 g Magnesium entsprechen 0,056 mol Me²⁺. Diese reagieren mit der gesamten Salzsäure, wobei 0,056 mol H₂ entweichen. Da hier mehr H₂ entweicht, wird sich diese Schale heben.

Aufgabe 3

	CO	+	2 H ₂	$\rightleftharpoons$	CH ₃ OH	
vorher	1 mol		2 mol		0 mol	$\Sigma = 3 \text{ mol}$
im Glgw.	0,77 mol		1,54 mol		0,23 mol	$\Sigma = 2,54 \text{ mol}$

Der Druck von 250 bar setzt sich aus den Partialdrücken zusammen, deren Verhältnis den Stoffmengenverhältnissen entspricht.

$$\Rightarrow p(\text{CO}) = \frac{0,77}{2,54} \cdot 250 \text{ bar} = 75,79 \text{ bar}$$

$$\text{Analog: } p(\text{H}_2) = 151,57 \text{ bar} \quad p(\text{CH}_3\text{OH}) = 22,64 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p(\text{CO})p^2(\text{H}_2)} = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-2}$$

Aufgabe 4

a) Die 10 Tropfen enthalten:

$$5 \cdot 12,7 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,1015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6,445 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl.}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ Tropfen enthält } 6,445 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 36,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 23,49 \cdot 10^{-3} \text{ g HCl}$$

Wegen der Konzentration wiegt ein Tropfen $59,69 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

Da weiterhin die Dichte gegeben ist, folgt: $V = 0,05 \text{ cm}^3$.

b) Durch die Zugabe eines Tropfens verändert sich das Volumen V_x praktisch nicht.

$c(\text{H}^+)$ wird verursacht von den H^+ -Ionen aus dem Tropfen HCl-Lösung und den H^+ -Ionen aus der Autoprotolyse des Wassers. Der letzte Teil ist genauso groß wie der Anteil der OH^- -Ionen.

$$c(\text{H}^+)_{\text{gesamt}} = 10^{-\text{lg}(\text{pH})} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{OH}^-)_{\text{Autoprotolyse}} = \frac{2,1 \cdot 10^{-13}}{10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$n(\text{HCl}) = 6,445 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow c(\text{H}^+)_{\text{gesamt}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \frac{n(\text{HCl})}{V_x} + 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

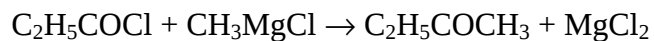
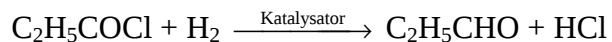
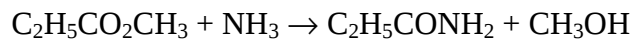
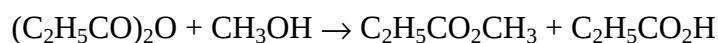
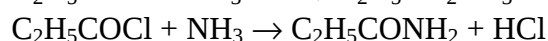
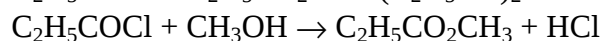
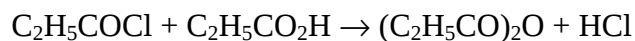
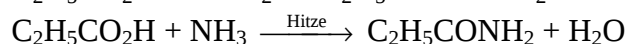
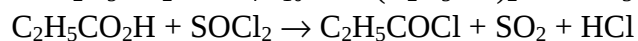
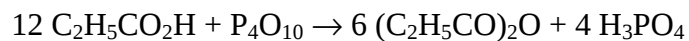
$$\Leftrightarrow V_x = 815,8 \text{ dm}^3$$

Aufgabe 5

Die Verbindungen ergeben sich zu:

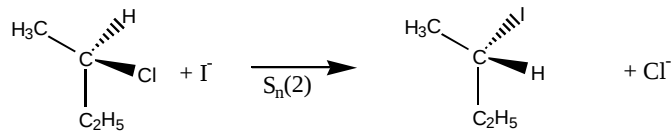
A	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$
B	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2$
C	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$
D	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$
E	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$
F	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$
X	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$
R	CH_3

Die Reaktionsgleichungen lauten:

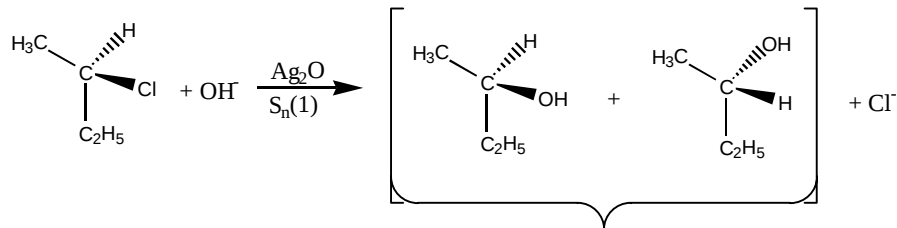


Aufgabe 6

a)

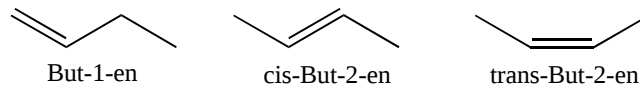


A: (2S)-2-Iodbutan



B: Butan-2-ol

b) Als Nebenreaktion läuft eine Eliminierung ab. Dabei werden drei Produkte gebildet:



Nach der Regel von Saytzeff werden dabei die But-2-ene bevorzugt gebildet.

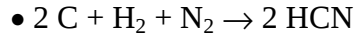
c) Es findet eine Racematisierung durch eine $S_N(2)$ -Reaktion von 2-Iodbutan mit Iodid statt.

d) Die Reaktion verläuft nach einem $S_N(1)$ -Mechanismus über ein trigonal-planares Kation, das von beiden enantiotopen Seiten mit der gleichen Wahrscheinlichkeit durch das Nucleophil angegriffen wird. Es bildet sich daher das Racemat (sowohl (2R)-)Butan-2-ol als auch (2S-)Butan-2-ol). Die Verbindung ist also nicht optisch aktiv.

Zweite Runde

Aufgabe 1

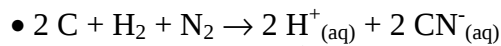
a) Berechnung der Freien Standard-Bildungsenthalpien:



$$\Delta H^\circ_f = 108,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_f = -54,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f = 124,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ_f = 146,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_f = -62,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f = 164,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Thermodynamisch ist nicht die Bildung, sondern der Zerfall von $\text{HCN}_{(\text{l})}$ begünstigt, da $\Delta G^\circ_f > 0$ ist.

Es existiert jedoch, da der Zerfall kinetisch gehemmt ist. Die Aktivierungsenergie für den Zerfall wird bei 298 K nicht aufgebracht.

b) Das Verdampfen ist ein reversibler Vorgang, die Gesamtänderung der Entropie (System und Umgebung) ist gleich Null.

Die Umgebung gibt die Wärmemenge ΔH_v auf das System ab; definiert man T_v als Verdampfungstemperatur, ergibt sich:

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Umgebung}} = -\frac{\Delta H_v}{T_v} \quad \wedge \quad \Delta S_{\text{System}} = S^\circ_{\text{HCN}; \text{g}} - S^\circ_{\text{HCN}; \text{l}}$$

$$\Rightarrow -\frac{\Delta H_v}{T_v} + S^\circ_{\text{HCN}; \text{g}} - S^\circ_{\text{HCN}; \text{l}} = 0$$

Da T_v kaum von 298 K abweicht, können die Tabellenwerte benutzt werden; damit ergibt sich:

$$\Delta H_v = 26,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Beim Verdampfen wird elektrische Energie ($P \cdot t$) in Verdampfungswärme umgewandelt:

$$P t \geq n \cdot \Delta H_v \Leftrightarrow t \geq \frac{n(\text{HCN}) \cdot \Delta H_v}{M(\text{HCN}) \cdot P} = 9830 \text{ s} \approx 2,73 \text{ h}$$

c) Nützlich ist folgende Formel: $\Delta G^\circ = -RT_0 \cdot \ln K_s$

Der Zusammenhang zwischen $\text{p}K_s$ und $\ln K_s$ ergibt sich zu:

$$\ln K_s = -\ln 10 \cdot \text{p}K_s$$

Einsetzen in die obige Formel liefert: $\Delta G^\circ = RT_0 \cdot \ln 10 \cdot \text{p}K_s$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_s = \frac{\Delta G^\circ}{RT_0 \cdot \ln 10}$$

Berechnung von ΔG° :

$$\Delta G^\circ = (164,67 - 111,54) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 53,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Einsetzen liefert: $\text{p}K_s = 9,31$

d) In einer wässrigen Lösung liegt das folgende Gleichgewicht vor:

	CN^-	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix}$	HCN	$+ \text{OH}^-$
c vorher in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$			0	10^{-7}
c im Glgw. in $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$			10^{-3}	10^{-3}

Damit ergibt sich für den Zahlenwert von K_b : $K_b = \frac{10^{-6}}{0,05 - 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

K_s errechnet sich über den Zusammenhang $K_s \cdot K_b = 10^{-14} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ zu

$$K_s = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Damit ergibt sich $\text{p}K_s = 9,31$ - dieser Wert stimmt mit dem aus (c) überein.

e)i) $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$

$$c_0 = 0,05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

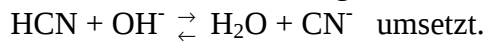
$$K_s = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+)} \Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,5K_s + \sqrt{0,25K_s^2 + c_0K_s}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 4,95 \cdot 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \Leftrightarrow \text{pH} = 5,31$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha c_0 \Leftrightarrow \alpha = 9,9 \cdot 10^{-5}$$

e)ii) 0,4 g NaOH entsprechen $1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol}$ NaOH, $0,486 \text{cm}^3$ HCN-Lösung entsprechen $0,0243 \text{mol}$ HCN (kaum protolysiert).

Man kann also davon ausgehen, daß sich alles OH^- mit HCN nach



Es entsteht ein Puffergemisch aus $(0,0243 - 0,01) \text{mol}$ HCN und $0,01 \text{mol}$ CN^- :

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{c(\text{HCN})}{c(\text{CN}^-)} = 9,15$$

e)iii) Man geht aus von der Gleichung: $\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{c(\text{HCN})}{c(\text{CN}^-)}$

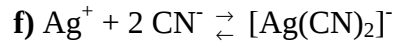
Es ist zu beachten, daß das zugegebene Volumen an Natronlauge (wahrscheinlich) nicht zu vernachlässigen ist, und daß weiterhin eine nennenswerte Konzentration von OH^- , nämlich $10^{14-\text{pH}} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, vorliegt, daß also die Reaktion $\text{HCN} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CN}^-$ nicht vollständig abläuft. Damit ergibt sich:

$$c(\text{CN}^-) = \frac{0,2V}{0,486+V} - 10^{-3,6} \quad c(\text{HCN}) = \frac{0,0243-0,2V}{0,486+V} + 10^{-3,6}$$

Einsetzen in die obige Gleichung liefert:

$$\Rightarrow 10,4 = 9,31 - \lg \frac{\frac{0,0243-0,2V}{0,486+V} + 10^{-3,6}}{\frac{0,2V}{0,486+V} - 10^{-3,6}}$$

$$\Leftrightarrow V = 113,1 \text{cm}^3$$



6,1580 g AgNO_3 in 1,45 dm³ entspricht 0,025 mol·dm⁻³.

$$K = 1,00 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \gg 1$$

⇒ praktisch vollständige Umsetzung von Ag^+

$$\Rightarrow c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Anhand der Anfangskonzentrationen von AgNO_3 bzw. NaCN ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c(\text{Ag}^+) = x \wedge c(\text{CN}^-) = 2x$$

$$\Rightarrow K = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{CN}^-)} = \frac{0,025}{4x^3} \Leftrightarrow x = 1,84 \cdot 10^{-8}$$

Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Ag}^+) = x = 1,84 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{CN}^-) = 2x = 3,68 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Es liegen zwei Gleichungen vor:

$$K = \frac{0,025}{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{CN}^-)} \quad (1)$$

$$K_L = c(\text{Ag}^+)c(\text{CN}^-) \Leftrightarrow c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{CN}^-)} \quad (2)$$

$$(2) \text{ in } (1) \Rightarrow 10^{21} = \frac{0,025}{6,3 \cdot 10^{-15} \cdot c(\text{CN}^-)} \Leftrightarrow c(\text{CN}^-) = 3,97 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Bei der eben berechneten Konzentration an Cyanidionen beginnt AgCN auszufallen

⇒ $c(\text{Ag}^+)$ muß also auf $\frac{K_L}{c(\text{CN}^-)} = 1,5876 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ erhöht werden.

$$\Rightarrow n(\text{Ag}^+) = 1,45 \cdot (1,5876 \cdot 10^{-6} - 1,84 \cdot 10^{-8} + \frac{3,68 \cdot 10^{-8} - 3,97 \cdot 10^{-9}}{2}) \text{ mol}$$

$$= 2,323 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{AgNO}_3) = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ g} \approx 0,4 \text{ mg}$$

⇒ Es muß nur noch sehr wenig Silbernitrat zugegeben werden, bis Silbercyanid ausfällt.

Aufgabe 2

Man definiert die Variablen wie folgt:

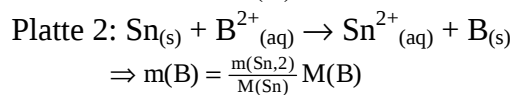
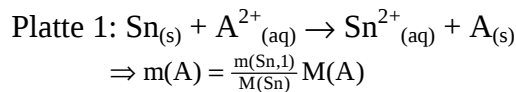
$m(\text{Sn},1)$	Masse Zinn auf Platte 1
$m(\text{Sn},2)$	Masse Zinn auf Platte 2
$M(\text{A})$	molare Masse von Metall A
$M(\text{B})$	molare Masse von Metall B
$M(\text{Sn})$	$= 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Man muß zur Bestimmung der vier Variablen vier Gleichungen finden:

- Aus der Massendifferenz der Platten ergibt sich:

$$m(\text{Sn},1) - m(\text{Sn},2) = 6,42 \text{ g} \quad (1)$$

- 1. Eintauchen:



wegen $m(\text{A}) = m(\text{B})$ folgt:

$$m(\text{Sn},1) \cdot M(\text{A}) = m(\text{Sn},2) \cdot M(\text{B}) \quad (2)$$

- 2. Eintauchen:

Nur an einer Platte kann Metall abgeschieden werden, da zwar beide Metalle edler als Zinn sind, A und B aber nicht „gleichedel“ sind.

Ist etwa B edler als A, so reagiert A in der B^{2+} -Lösung, nicht aber B in der A^{2+} -Lösung.

Die Masse des abgeschiedenen Metalls an Platte 1 ist also:

$$\frac{m(\text{Sn},1)}{M(\text{Sn})} M(\text{B}) \quad ; \text{damit gilt:}$$

$$\frac{m(\text{Sn},1)}{M(\text{Sn})} M(\text{B}) - \frac{m(\text{Sn},2)}{M(\text{Sn})} M(\text{B}) = 10,84 \text{ g}$$

$$\Leftrightarrow M(\text{B}) \cdot \{m(\text{Sn},1) - m(\text{Sn},2)\} = 10,84 \text{ g} \cdot 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3)$$

- Glühen:

Eines der Metalle entweicht, etwa B:

$$\frac{m(\text{Sn},1)}{M(\text{Sn})} M(\text{A}) = 5,06 \text{ g} \Leftrightarrow m(\text{Sn},1) \cdot M(\text{A}) = 5,06 \text{ g} \cdot 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (4)$$

Damit liegen vier Gleichungen für vier Unbekannte vor:

$$\begin{aligned} m(\text{Sn},1) - m(\text{Sn},2) &= 6,42 \text{ g} \\ \wedge \quad m(\text{Sn},1) \cdot M(\text{A}) &= m(\text{Sn},2) \cdot M(\text{B}) \\ \wedge \quad M(\text{B}) \cdot \{m(\text{Sn},1) - m(\text{Sn},2)\} &= 10,84 \text{ g} \cdot 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \wedge \quad m(\text{Sn},1) \cdot M(\text{A}) &= 5,06 \text{ g} \cdot 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

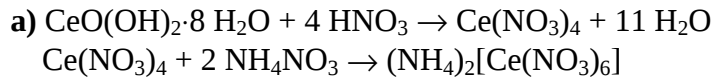
Die Lösung dieses Gleichungssystems lautet:

$$\begin{aligned} m(\text{Sn},1) &= 9,417 \text{ g} \\ m(\text{Sn},2) &= 2,997 \text{ g} \\ M(\text{A}) &= 63,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ M(\text{B}) &= 200,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Metalle A und B sind also:

A: Kupfer B: Quecksilber

Aufgabe 3



246 kg Cerhydrat (96,4%) enthalten 237,144 kg reines Cerhydrat
 $(M = 334,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$.

$$n(\text{CeO}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}) = n\{(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]\} = 709,47 \text{ mol}$$

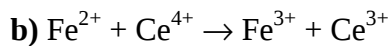
$$M\{(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]\} = 548,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = 0,8 \cdot n \cdot M$$

$$\Rightarrow \text{min. Ausbeute: } m = 311,16 \text{ kg } (\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$$

Nach dem Abtrennen verbleiben maximal 141,89 mol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$.

Mit $n(\text{Ce}(\text{NO}_3)_4) = n(\text{CeO}_2)$ und $M(\text{CeO}_2) = 172,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich als min. Ausbeute: $m = 21,25 \text{ kg CeO}_2$



Zu jedem Zeitpunkt der Titration stellt sich ein Gleichgewicht ein. Das Potential der Lösung kann dann berechnet werden nach (1), (2) oder (3):

$$(1) \quad E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

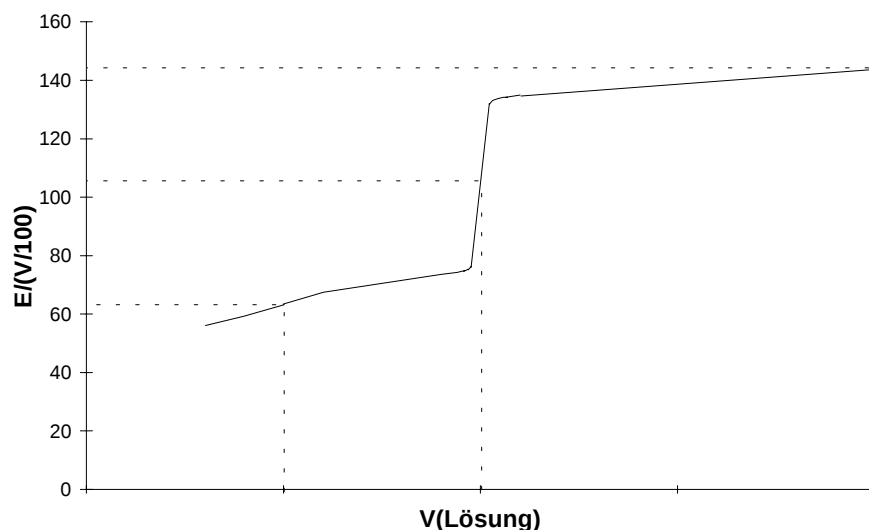
$$(2) \quad E = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

Addition (1) + (2) ergibt:

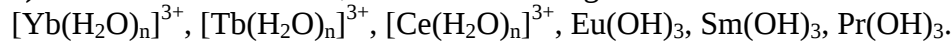
$$(3) \quad 2E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{Ce}^{3+})}$$

- Äquivalenzpunkt: $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Ce}^{4+})$; $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Ce}^{3+})$. Einsetzen in (3) liefert: $E = 1,06 \text{ V}$.
- 50% des Eisens titriert: $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Fe}^{3+})$ (1) $\Rightarrow E = 0,68 \text{ V}$
- 100% Überschuß Ce^{4+} : $c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Ce}^{3+})$ (2) $\Rightarrow E = 1,44 \text{ V}$

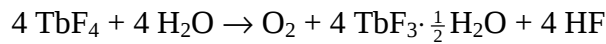
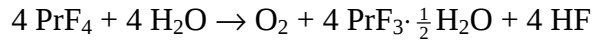
Damit läßt sich die Titrationskurve zeichnen:



c) Kleinste Basizität links, nach rechts ansteigend:



d) A: CeF_4 B: PrF_4 C: TbF_4



e) Volumen der Einheitszelle: $V = a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ = 8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

Masse der Einheitszelle: $m = [\text{M}(\text{La}) + 5\text{M}(\text{Ni})] \cdot \frac{1}{N_A} = 7,18 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

Dichte: $\rho = \frac{m}{V} = 7,99 \text{ g} \cdot (\text{cm})^{-3}$

f) Man berechnet zunächst:

• Dichte von Wasserstoff in LaNi_5 :

$$m(\text{H}) = 6\text{M}(\text{H}) \cdot \frac{1}{N_A} \quad V = 8,98 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad \rho = 112 \text{ g}(\text{dm})^{-3}$$

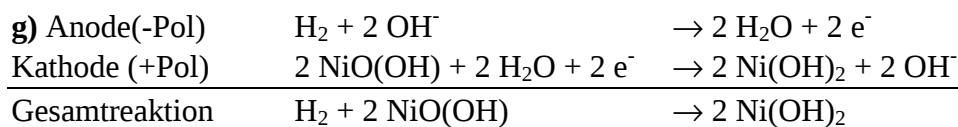
• Dichte von Wasserstoff bei Standardbedingungen:

$$\rho = \frac{m(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{pm}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273,2 \text{ K}} = 90 \text{ g} \cdot (\text{cm})^{-3} = 0,09 \text{ g} \cdot (\text{dm})^{-3}$$

• Die Dichte von flüssigem Wasserstoff beträgt: $\rho = 70 \text{ g} \cdot (\text{dm})^{-3}$

Die Dichte von Wasserstoff in der Legierung ist um circa 30% größer als in flüssigem Wasserstoff und circa 1244-mal größer als in Wasserstoff unter Standardbedingungen.

LaNi_5 ist also ein exzellenter Wasserstoffspeicher.



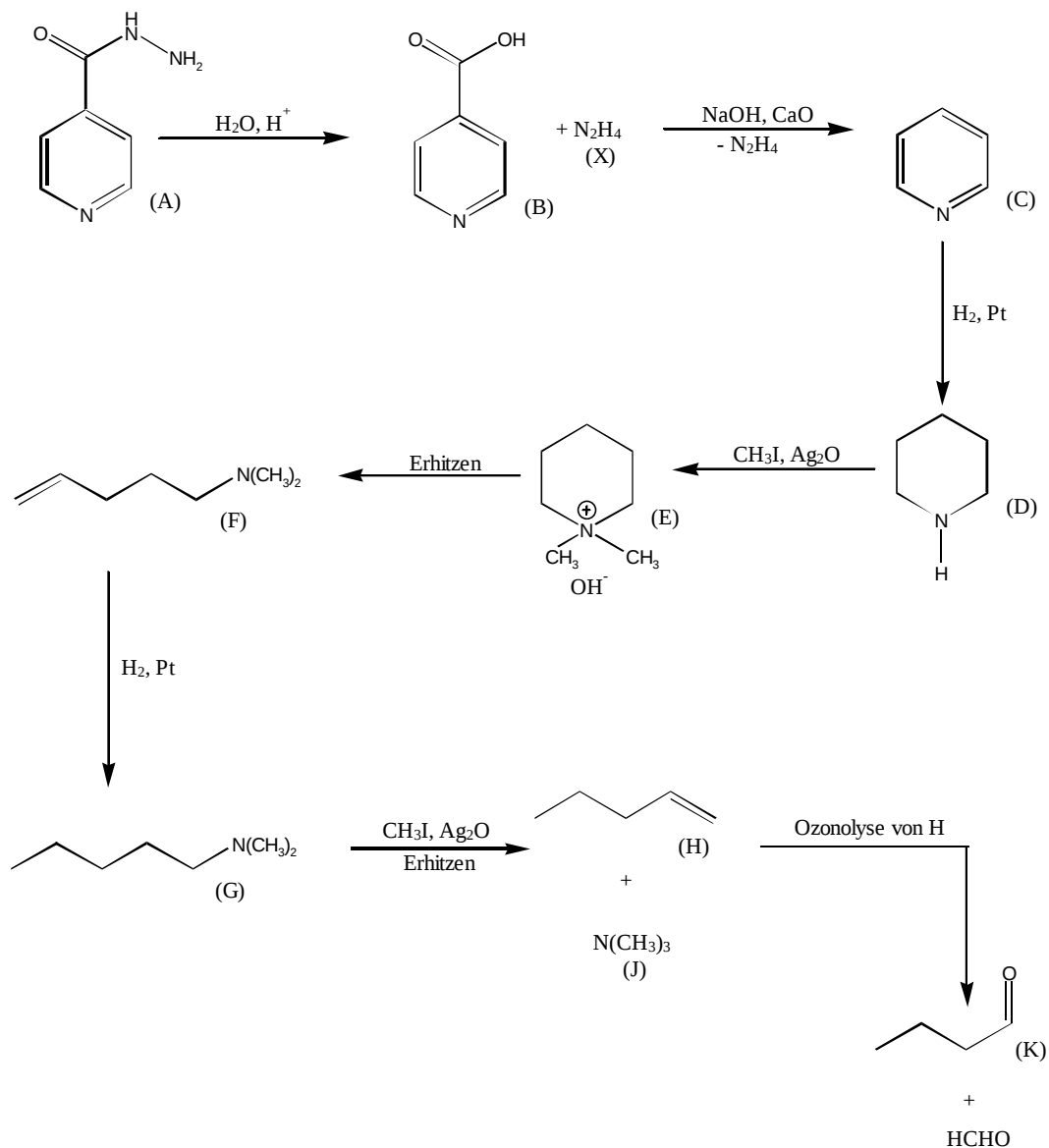
h) $c(\text{OH}^-) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2) - E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) \\ &= \left[0,49 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c^2(\text{OH}^-)} \right] - \left[E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c^2(\text{OH}^-)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) &= E(2 \text{H}^+/\text{H}_2) \text{ (bei } pH = 14) = -0,83 \text{ V} \\ &= 1,32 \text{ V} \end{aligned}$$

Aufgabe 4

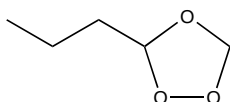
a)

**b) 4-Pyridincarbonsäurehydrazid**

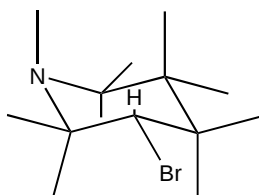
c) Hofmann-Abbau

d) Nucleophile Substitution

e)



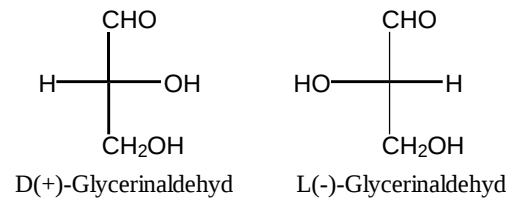
f)



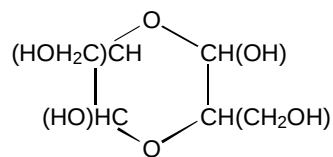
Aufgabe 5

a) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CO-CH}_2(\text{OH}) \rightarrow \text{CH}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$
 $\rightarrow \text{D}(+)\text{- bzw. R-Glycerinaldehyd oder L}(-)\text{- bzw. S-Glycerinaldehyd}$

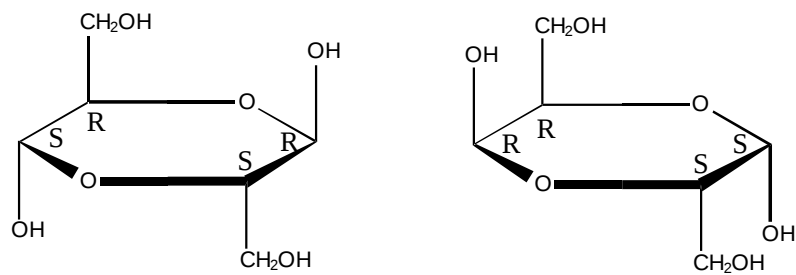
b)



c)



d)



Dritte Runde, erster Teil

Aufgabe 1

Beide Metalle reagieren mit Wasserstoff: $\text{Me} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2$

Zur Bestimmung der zwei Variablen $m(\text{Mg})$ und $m(\text{Zn})$ braucht man zwei Gleichungen:

$$m(\text{Mg}) + m(\text{Zn}) = 5,00 \text{ g} \quad (1)$$

$$n(\text{Mg}) + n(\text{Zn}) = n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = 0,141 \text{ mol}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} + \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = 0,141 \text{ mol} \quad (2)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems lautet:

$$m(\text{Mg}) = 2,49 \text{ g} \hat{=} 49,8\%$$

$$m(\text{Zn}) = 2,51 \text{ g} \hat{=} 50,2\%$$

Aufgabe 2

In dieser Beispielslösung werden als zusätzliche Chemikalien HNO_3 und NH_4CN gewählt.

Somit sind folgende Gase darstellbar:

Nr.	Gas	Edukte		Produkte
1	Cl_2	$16 \text{HCl}_{(\text{aq})} + 2 \text{KMnO}_4$	$\rightarrow$	$5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{K}^+ + 6 \text{Cl}^-$
2	H_2	$2 \text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{Zn}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2 + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$
3	HCN	$\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{CN}$	$\rightarrow$	$\text{HCN} + \text{NH}_4\text{Cl}$
4	SO_2	$3 \text{S} + 4 \text{KMnO}_4$	$\xrightarrow{\Delta H}$	$3 \text{SO}_2 + 4 \text{MnO}_2 + 2 \text{K}_2\text{O}$
5	NO	$4 \text{Cu} + 4 \text{HNO}_3$	$\rightarrow$	$2 \text{NO}_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{CuO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
		$3 \text{NO}_2 + 3 \text{NO} + \text{HCl}_{(\text{aq})}$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_{3,(\text{aq})} + 5 \text{NO} + \text{HCl}_{(\text{aq})}$
6	$(\text{CN})_2$	$4 \text{Cu} + 12 \text{HNO}_3$	$\rightarrow$	$4 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{NO} + 10 \text{H}_2\text{O}$
		$4 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_4\text{CN}$	$\rightarrow$	$(\text{CN})_2 + 2 \text{CuCN} + 4 \text{NH}_4^+$
7	HCl	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	$\xrightarrow{\Delta H}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$
8	H_2S	$\text{Zn} + \text{S}$	$\rightarrow$	ZnS
		$\text{ZnS} + 2 \text{HCl}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{S} + \text{ZnCl}_2$
9	O_2	KMnO_4	$\xrightarrow{\Delta H}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO}_2$

Aufgabe 3

a) Löslichkeit von HgS: $c(\text{Hg}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{LP}}} = 1,26 \cdot 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b) Anwesende Ionen und Moleküle:

H_2S , HS^- , S^{2-} , H^+ , OH^- , $[\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(\text{aq})}$, $[\text{HgOH}]^+_{(\text{aq})}$, Hg^{2+}

⇒ Es werden 8 Gleichungen benötigt:

$$(1) \quad \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 7,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(2) \quad \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1,26 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) \quad c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$$

$$(4) \quad \frac{c([\text{Hg}(\text{OH})]_{(\text{aq})}^+)}{c(\text{Hg}^{2+})c(\text{OH}^-)} = 2,00 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$(5) \quad \frac{c([\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(\text{aq})})}{c(\text{Hg}^{2+})c^2(\text{OH}^-)} = 5,01 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6$$

$$(6) \quad c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 1,58 \cdot 10^{-52} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$$

(7) Elektronenneutralitätsbedingung:

$$c(\text{HS}^-) + 2 \cdot c(\text{S}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2 \cdot c(\text{Hg}^{2+}) + c\{[\text{Hg}(\text{OH})]^+\}$$

(8) Gesamtkonzentration aller Hg-Spezies = Gesamtkonzentration aller S-Spezies:
(da alles aus HgS entsteht)

$$c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = c\{[\text{Hg}(\text{OH})_2]\} + c\{[\text{Hg}(\text{OH})]^+\} + c(\text{Hg}^{2+})$$

c) $c(\text{S}^{2-})$ kann, da $c(\text{H}^+)$ bekannt ist, nach (1) berechnet werden:

$$c(\text{S}^{2-}) = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$c(\text{Hg}^{2+})$ kann über das Löslichkeitsprodukt K_{LP} berechnet werden:

$$c(\text{Hg}^{2+}) = 2,38 \cdot 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

d) Die Löslichkeit L ist gleich der Summe der Konzentrationen aller schwefelenthaltenden Spezies bzw. gleich der Summe der Konzentrationen aller quecksilberenthaltenden Spezies.

• schwefelenthaltende Spezies:

$$c(\text{S}^{2-}) = 6,64 \cdot 10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{HS}^-) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot K_{\text{a2}}^{-1} = 5,27 \cdot 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-) \cdot K_{\text{a1}}^{-1} = 6,64 \cdot 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Sigma = 1,19 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

• quecksilberenthaltende Spezies:

$$c(\text{Hg}^{2+}) = 2,38 \cdot 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c\{[\text{Hg}(\text{OH})]^+_{(\text{aq})}\} = c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot \beta_1 = 4,76 \cdot 10^{24} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c\{[\text{Hg}(\text{OH})_2]_{(\text{aq})}\} = c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot \beta_2 = 1,19 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Sigma = 1,19 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Die Ergebnisse aus (a) und (d) weichen also um den Faktor $0,94 \cdot 10^7$ bzw. $1,06 \cdot 10^7$, also ungefähr $1,0 \cdot 10^7$, voneinander ab.

e) Bei pH = 7 werden maximal $2 \cdot c\{\text{Hg}(\text{OH})_2\}_{(\text{aq})} + c\{\text{HgOH}\}^+_{(\text{aq})} \leq 2,39 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ an OH^- -Ionen verbraucht, was praktisch zu keiner Änderung des pH-Wertes führt, zumal dem noch der Verbrauch von $2 \cdot c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) \geq 1,85 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ an H^+ -Ionen gegenübersteht.

Aufgabe 4

ρ ist definiert als Quotient aus Masse und Volumen.

a sei die Kantenlänge des Würfels $\Rightarrow V = a^3$

Im Würfel vereint sich die Masse von 4 hypothetischen Durchschnittsatomen $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}$

$$\Rightarrow m = \frac{3M(\text{Cu}) + M(\text{Zn})}{N_A}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{(3 \cdot 63,55 + 65,39) \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{N_A \cdot a^3 \cdot \text{mol}} = 8,51 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

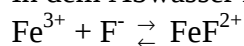
$$\Leftrightarrow a = 3,683 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Über die Beziehung $a^2 = 2 \cdot (2r)^2$ lässt sich r errechnen:

$$r = 1,30 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Aufgabe 5

In dem Abwasser liegt das folgende Gleichgewicht vor:



Über das Redoxpotential der Lösung kann die Konzentration an freiem Fe^{3+} berechnet werden:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{Fe}^{3+}) = e^{\frac{F(E-E^\circ)}{RT}} \cdot c(\text{Fe}^{2+}) = 7,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Damit kann man $c(\text{FeF}^{2+})$ berechnen:

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{gesamt}} = c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{FeF}^{2+}) \quad \Leftrightarrow c(\text{FeF}^{2+}) = 4,184 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Somit gilt für die Konzentration von Fluorid:

$$c(\text{F}^-) = \frac{c(\text{FeF}^{2+})}{\beta \cdot c(\text{Fe}^{3+})} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \hat{=} 0,97 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Aufgabe 6

$$\begin{aligned} \text{a) } p(\text{CO}_2) &= 0,99 \text{ atm} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \cdot 0,9532 = 0,956 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ \Rightarrow [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] &= 75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,956 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,0717 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

Wegen des großen Unterschiedes zwischen K_{s1} und K_{s2} spielt für den pH-Wert nur der erste Protolyseschritt eine Rolle:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_{s1} c_0} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ \Rightarrow \text{pH} &= 3,87 \end{aligned}$$

b) Beim Öffnen und Umrühren stellt sich ein Gleichgewicht mit der Erdatmosphäre ein:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] &= 75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \cdot 0,033 \cdot 10^{-2} \\ &= 2,507 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

• Ohne Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers:

Nach derselben Rechnung wie unter (a) erhält man:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \sqrt{K_{s1} c_0} = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ \Rightarrow \text{pH} &= 5,60 \end{aligned}$$

• Mit Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers:

Es sei $\text{HA} = \text{H}_2\text{CO}_3$.

In der Lösung liegen folgende Gleichgewichte vor:



$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+)_{\text{aus Säure}} + c(\text{H}^+)_{\text{aus Wasser}} = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) \quad (*)$$

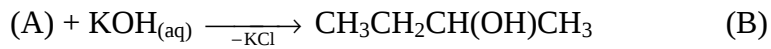
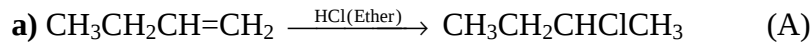
$$K_{s1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \stackrel{(*)}{=} \frac{c(\text{H}^+)[c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)]}{c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{c^2(\text{H}^+) - K_W}{c_0}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{H}^+) = \sqrt{K_W + K_{s1} \cdot c_0} = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 5,60$$

Der Unterschied ist vernachlässigbar klein, die Autoprotolyse braucht auch hier nicht zu berücksichtigt werden.

Aufgabe 7

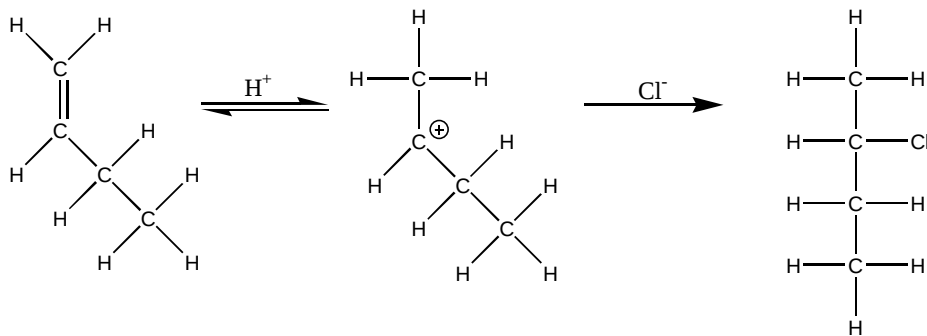


A: 2-Chlorbutan

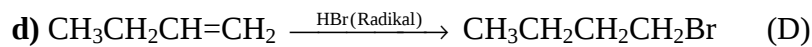
B: Butan-2-ol

C: Butanon

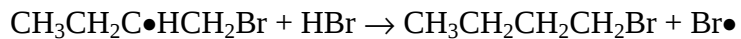
b)



c) Die Stabilität des Carbenium-Ions nimmt in der Reihenfolge primär < sekundär < tertiär zu.



e) Es findet folgende Kettenreaktion statt:

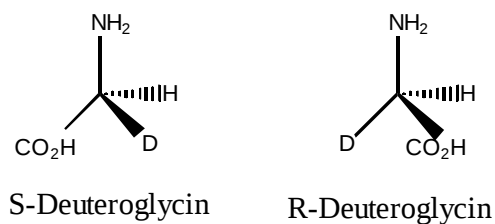


Kettenabbruch durch Reaktion zweier Radikale

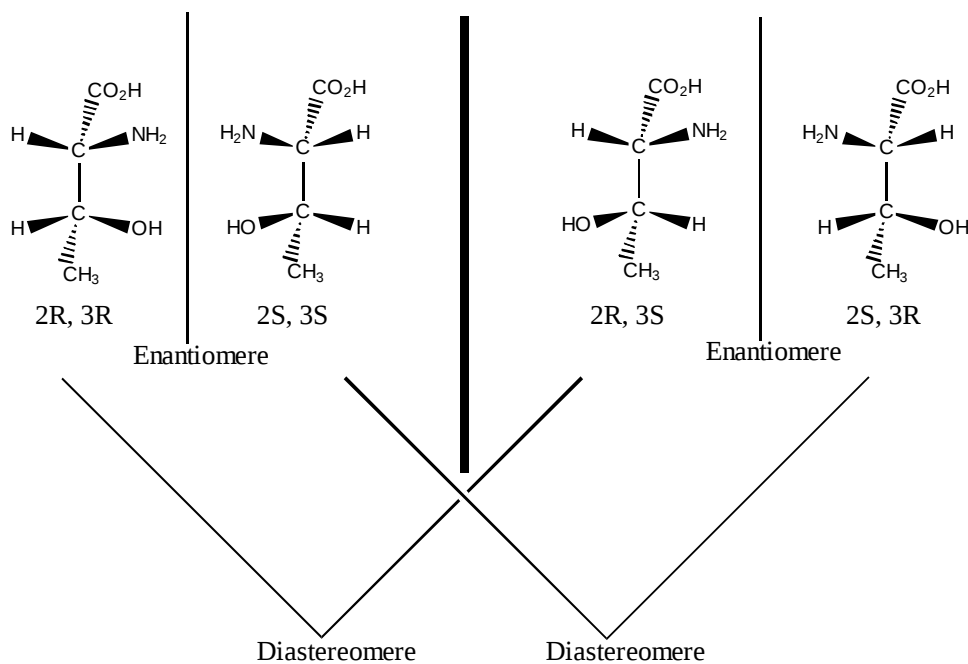
Die Stabilität der Carbonyl-Radikale nimmt in der Reihenfolge primär < sekundär < tertiär zu.

Aufgabe 8

a)



b)



Aufgabe 9

- a)
- $$\text{K}_2[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$$
- $$\text{K}_3[\text{Co}^{3+}(\text{CN})_5(\text{NO}^-)]$$
- $$\text{K}_3[\text{Cr}^{2+}(\text{CN})_5(\text{NO})]$$

b) Man erstellt folgende Tabelle:

	3d	4s	4p	m.E. (*)
$\text{K}_2[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	dia
$\text{K}_3[\text{Co}^{3+}(\text{CN})_5(\text{NO}^-)]$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	dia
$\text{K}_3[\text{Cr}^{2+}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	para

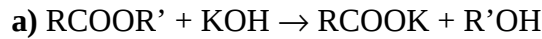
(*): m.E.: magnetische Eigenschaften

dia/para: diamagnetisch/paramagnetisch

c) Nitrosylkation: $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$

isoelektronisch zu: $|\text{C}\equiv\text{O}|$ und $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$

Aufgabe 10



$$n(\text{Ester}) = n(\text{KOH}) = \frac{7,0 - 0,08}{56} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow M = \frac{m}{n} = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Schwefelsäure mit Ameisensäure ergibt u.a. Kohlenmonoxid CO.

- Vermutung: Ein Gas ist Kohlenmonoxid. $M(\text{CO}) = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Das zweite Gas muß die gleiche molare Masse haben (keine Dichteänderung nach der Abtrennung) und ein Alken sein (Reaktion mit Bromlösung).

Vermutung: Das andere Gas ist Ethen. $M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Das Ethen kann nicht aus dem Formiatester stammen, da sonst das Verhältnis der beiden Gase 1:1 sein müßte.

Folgerung: $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$

- Folgerung: Ein Ester muß eine kleinere molare Masse haben als $74,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Vermutung: HCCOCH_3) und ein Ester eine höhere (Vermutung: $\text{R}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Die Ester liegen im Verhältnis $\frac{2}{3}$ Formiatester und $\frac{1}{3}$ $\text{R}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ vor. Das Gasgemisch enthält x mol CO und y mol C_2H_4 . $x + y = 0,01 \text{ mol}$

$$m = n \cdot M = 0,01 \text{ mol} \cdot 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 0,028 \text{ g (Masse des Gasgemisches)}$$

c) Die beiden Ester liegen im Verhältnis 1:2 vor.

$$M(\text{HCOOCH}_3) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bestimmung von R_2 :

$$M(-\text{COOC}_2\text{H}_5) = 73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Aus } \frac{0,02}{3} \cdot 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + \frac{0,01}{3} \cdot (\text{R}_2 + 73) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,74 \text{ folgt:}$$

$$M(\text{R}_2) = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Vermutung: $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$

Die Ester sind HCOOCH_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Dritte Runde, zweiter Teil

Aufgabe 1

- a) $9,1 \cdot 10^6$ t Chlor ($\hat{=}$ Cl_2)
 $\hat{=}$ $1,28 \cdot 10^{11}$ mol Cl_2
 $\hat{=}$ $2,57 \cdot 10^{11}$ mol Cl
 $\hat{=}$ $2,57 \cdot 10^{11}$ mol NaOH
 $\hat{=}$ $5,9 \cdot 10^6$ t Natronlauge

$\Rightarrow$ 2,7 Millionen Tonnen Chlor mußten woanders her bezogen werden

(Wenn man die Aufgabenstellung in der Form $9,1 \cdot 10^6$ t Chlor ($\hat{=}$ Cl) versteht, erhält man als Ergebnis: $1,7 \cdot 10^6$ t NaOH wurden anderweitig verwendet.)

- b) I $10 \text{ Ti} + 26 \text{ TiCl}_3 + \text{C}_6\text{Cl}_6 \rightarrow 6 \text{ Ti}_6\text{CCl}_{14}$
II $14 \text{ Er} + 24 \text{ ErI}_3 + 2 \text{ Er}_2\text{O}_3 + 12 \text{ C} \rightarrow 3 \text{ Er}_{14}\text{C}_4\text{O}_2\text{I}_{24}$
III $52 \text{ Er} + 74 \text{ ErI}_3 + 6 \text{ NaN}_3 + 36 \text{ C} \rightarrow 9 \text{ Er}_{14}\text{C}_4\text{N}_2\text{I}_{24} + 6 \text{ NaI}$

Aufgabe 2

a) I $H < Li < Rb < Cs$

Entlang einer Gruppe im PSE nimmt der Atomradius zu, weil die Zahl der mit Elektronen besetzten Hauptenergieniveaus zunimmt.

II $Be < Al < Mg < Na$

Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius zunächst ab, da bei gleichem Hauptenergieniveau die Kernladung und die Anziehung Kern-Hülle steigt.

III $Ca^{2+} < K^+ < Ca < K$

Dasselbe gilt auch für Ionen. Die Kationen sind kleiner als das Atom, weil das höchste im Atom besetzte Hauptenergieniveau leer ist.

IV $Al^{3+} < O^{2-} < Cl^- < P^{3-}$

Al^{3+} und O^{2-} haben Ne-Konfiguration, es gilt: $Al^{3+} < O^{2-}$.

Cl^- und P^{3-} haben Ar-Konfiguration, es gilt: $Cl^- < P^{3-}$.

b) I $Cs < Rb < Li < H$

Entlang einer Gruppe im PSE nehmen die Ionisierungsenergien ab, weil mit steigendem Atomradius die Anziehungskraft zwischen Außenelektronen und Kern abnimmt.

II $Al < Si < P < P^+$

Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius ab und damit die Ionisierungsenergie zu. Die Abtrennung eines zweiten Elektrons aus einem bereits positiv geladenen Ion erfordert mehr Energie als das Abtrennen eines Elektrons aus einem neutralen Atom.

c) I $He > H > I > F$

Die Elektronenaffinität wird durch Komplettierung eines Energieniveaus bei der Elektronenaufnahme und mit kleinerem Atomradius „negativer“.

d) I $Al^{3+} < Mg^{2+} < K^+ < Cs^+$

II $O^{2-} < N^{3-} < Cl^- < Br^-$

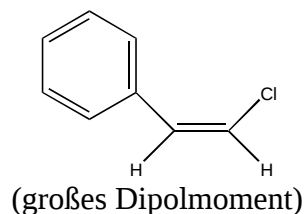
Die Polarisierbarkeit ist abhängig von der Zahl der polarisierbaren Teilchen (e^-) bzw. bei gleicher Elektronenzahl von der Ladungsdichte.

Beispiel: O^{2-} und N^{3-} haben je 10 Elektronen, da aber $r(N^{3-}) > r(O^{2-})$ ist, ist N^{3-} leichter polarisierbar.

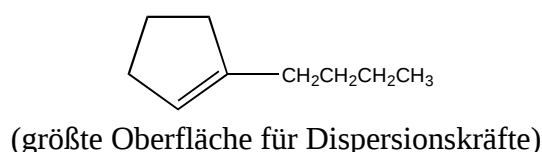
e) I HF (Wasserstoffbrücken)

II CH_3Br (große Dispersionskräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkung)

III



IV



Aufgabe 3

Vorab:

$$180 \text{ cm}^3 \text{ HCl } (c = x) \Rightarrow n_0(\text{Cl}^-) = n_0(\text{H}^+) = 0,18 \cdot x \text{ dm}^3$$

$$\Rightarrow \text{im Gemisch ist } c(\text{H}^+) = \frac{0,18}{0,30} \cdot x = 0,6 \cdot x$$

$$120 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 (c = 0,05\text{M}) \Rightarrow n_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta E = E(\text{Ag}^+) - E(\text{H}^+)$$

$$E(\text{H}^+) = \frac{RT}{F} \ln c(\text{H}^+) = \frac{RT}{F} \ln(0,6 \cdot x)$$

$$E(\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln c(\text{Ag}^+)$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0,80 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)}$$

a) $\Delta E = 0,378 \text{ V}$

$$\Rightarrow \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = 7,29 \cdot 10^{-8}$$

Diese Beziehung kann nur gelten, wenn $n_0(\text{Cl}^-) = n_0(\text{H}^+) > n_0(\text{Ag}^+)$ ist.

$\Rightarrow$ Praktisch alles Ag^+ wird als AgCl gefällt.

Es liegt ein Überschuß von $n(\text{Cl}^-) = n_0(\text{Cl}^-) - n_0(\text{Ag}^+)$ vor.

$$\Rightarrow c(\text{Cl}^-) = \frac{0,18 \cdot x \text{ dm}^3 - 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,3 \text{ dm}^3} = 0,6 \cdot x - 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{LP}}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}}{0,6 \cdot x - 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$\Rightarrow c(\text{H}^+) = c_0(\text{H}^+) = 0,6 \cdot x$$

$$\Rightarrow 0,378 \text{ V} = \Delta E = 0,8 \text{ V} + \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,6 \cdot x - 0,02} - \ln(0,6 \cdot x) \right)$$

$$\Leftrightarrow e^{\frac{(\Delta E - 0,8 \text{ V}) F}{RT}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{(0,6 \cdot x - 0,02) \cdot 0,6 \cdot x}$$

$$\Rightarrow x = 0,101 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Die Anfangskonzentration an Salzsäure betrug $0,101 \text{ mol dm}^{-3}$.

b) $\Delta E = 0,807 \text{ V}$

$$\Rightarrow \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = 1,313$$

Diese Beziehung gilt nur, wenn $n_0(\text{Ag}^+) > n_0(\text{H}^+)$.

$\Rightarrow$ Praktisch alles Cl^- fällt als AgCl aus.

Es liegt ein Überschuß von $n(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Ag}^+) - n_0(\text{Cl}^-)$ vor.

$$\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = 0,02 - 0,6 \cdot x$$

$$0,807 \text{ V} = \Delta E = 0,8 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln \frac{0,02 - 0,6 \cdot x}{0,6 \cdot x}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{1}{30} \left(1 + e^{\frac{(\Delta E - 0,8 \text{ V}) F}{RT}} \right)$$

$$\Leftrightarrow x = 0,0144 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Aufgabe 4

Annahme: Es liegen x mol Ag_3AsO_4 und y mol AgCl vor.

1. Titration:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{SCN}^-) \cdot V(\text{SCN}^-)}{V(\text{Ag}^+)} = 0,0358 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\Rightarrow$ beim Versetzen der Gemischlösung mit Silbernitratlösung wurden $0,05 \text{ dm}^3 \cdot (0,1312 - 0,0358) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4,770 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ag}^+$ zur Bildung des Niederschlags aus x mol Ag_3AsO_4 und y mol AgCl verbraucht:

$$3x + y = 4,77 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

Bei der Behandlung mit verdünnter HNO_3 löst sich nur Ag_3AsO_4 auf. AgCl löst sich nicht auf, wie man vom Nachweis für Cl^- , der mit AgNO_3 im leicht sauren Milieu stattfindet, wissen kann.

2. Titration:

Im Filtrat wird die Stoffmenge Ag^+ , die aus der Auflösung von x mol Ag_3AsO_4 entstanden ist, bestimmt:

$$3x = C(\text{SCN}^-) \cdot V(\text{SCN}^-) = 3,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow x = 1,122 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \wedge y = 1,401 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{Na}_4\text{AsO}_4) = x \cdot M(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 0,2333 \text{ g} \hat{=} 71,9\%$$

$$m(\text{NaCl}) = y \cdot M(\text{NaCl}) = 0,0819 \text{ g} \hat{=} 25,2\%$$

$$\text{Verunreinigungen} \hat{=} 2,9\%$$

Aufgabe 5

a) $Q = C_p \cdot \Delta T = 0,056 \text{ J}$

b) 1. Aufguß: Alle Micellen wandeln sich in Monomere um.

2. Aufguß: $\frac{0,74}{1,25}$ der Micellen wandeln sich in Monomere um, der Rest bleibt als Micellen erhalten

3. Aufguß: Keine Nettoumwandlung von Micellen in Monomere.

c) Nach Zugabe von $8 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot (1 + \frac{0,74}{1,25}) \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ist in 100 cm^3 Lösung die Sättigungskonzentration erreicht.

$$c_K = 8 \cdot 10^{-6} \cdot (1 + \frac{0,74}{1,25}) \cdot \frac{0,5 \text{ mol}}{0,1 \text{ dm}^3} = 6,368 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

d) $K = \frac{1}{c(T_{\text{Monomer}})} = 15,70 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$

e) $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = -23,937 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$

Da c_K gegenüber der Stammlösung so klein ist, kann man annehmen, daß die gesamte zugegebene Stoffmenge von T bis zum Ende der Umwandlung von T_{Micellen} in T_{Monomer} umgewandelt wird.

$$n = 8 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot (1 + \frac{0,74}{1,25}) \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6,368 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\Delta H^\circ = -\frac{Q}{n} = -\frac{452(1,25+0,74) \cdot 10^{-4} \text{ J}}{6,368 \cdot 10^{-6} \text{ mol}} = -14,125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Diese Wärme wird frei, wenn sich Micellen in Monomere umwandeln.

Für den umgekehrten Prozeß beträgt $\Delta H^\circ = 14,125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$

Es ist $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Leftrightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$

Einsetzen von (1), (2) liefert: $\Delta S^\circ = 127,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

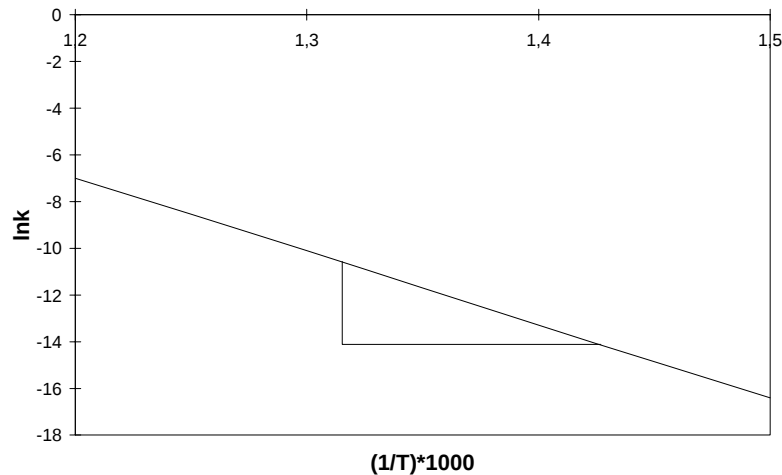
Aufgabe 6

a) Es ist $k = Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \Rightarrow \ln k = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln Z$

Für eine graphische Darstellung muß $\ln k$ gegen T^{-1} aufgetragen werden:

$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	1,425	1,389	1,364	1,316	1,282	1,258
$\ln k$	-14,05	-12,86	-12,17	-10,60	-9,70	-8,70

Damit ergibt sich folgender Graph:



Die Steigung kann mit Hilfe des eingezeichneten Steigungsdreiecks ermittelt werden:

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-14,05 + 10,60}{1,425 - 1,316} = -31651$$

$$E_A = -m \cdot R = 263 \text{ kJ}$$

b₁) Man erstellt folgende Tabelle:

t (min)	$k_0 = \frac{c_0 - c}{t}$	$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}$	$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$
2	0,485	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$5,85 \cdot 10^{-3}$
5	0,320	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$
10	0,292	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$
15	0,269	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$
18	0,256	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-3}$
19	0,252	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$5,44 \cdot 10^{-3}$
28	0,219	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$6,57 \cdot 10^{-3}$
38	0,189	$3,62 \cdot 10^{-2}$	$8,13 \cdot 10^{-3}$
60	0,142	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-3}$

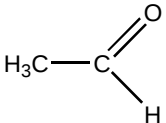
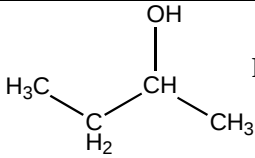
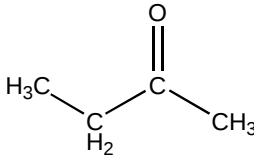
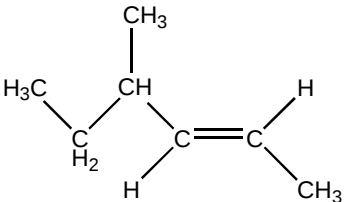
Nur k_1 ist annähernd konstant

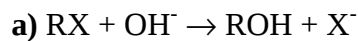
$\Rightarrow$ Die Reaktion ist 1. Ordnung, $k_1 = 3,63 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

b₂) $t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{c_0}{c} = 81,4 \text{ min}$

b₃) $t = \frac{1}{k} \ln \frac{10c_0}{c} = 144,8 \text{ min}$

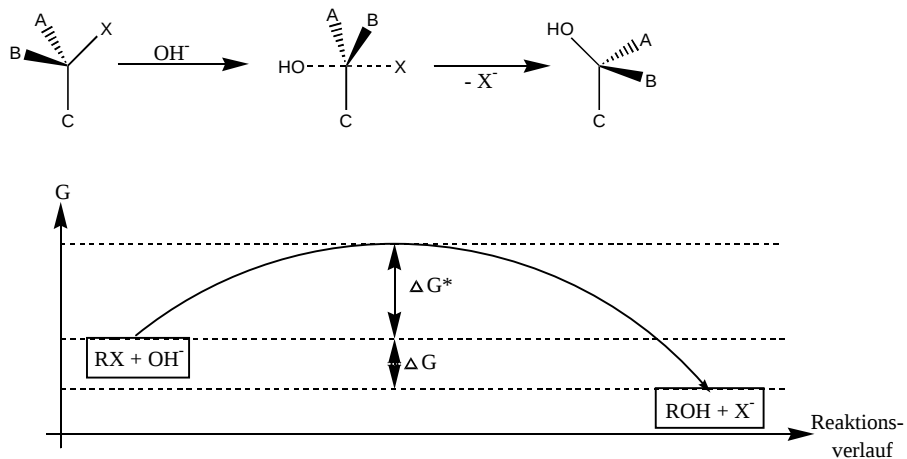
Aufgabe 7

Probe Nr.	Summenformel	mögliche Strukturformel
1	C_2H_4O	
2	$C_4H_{10}O$	 R oder S
3	C_4H_8O	
4	C_7H_{14}	

Aufgabe 8


$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c(RX) \cdot c(OH^-)$$

b)



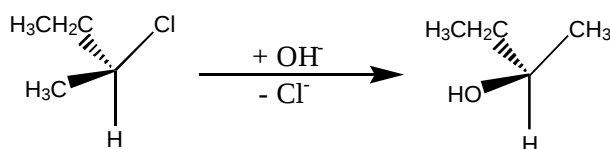
c) Fall a: Ersatz der OH^- -Ionen durch Alkoholationen:

Starker nucleophiler Angriff, Geschwindigkeit nimmt zu, ΔG^* wird kleiner.

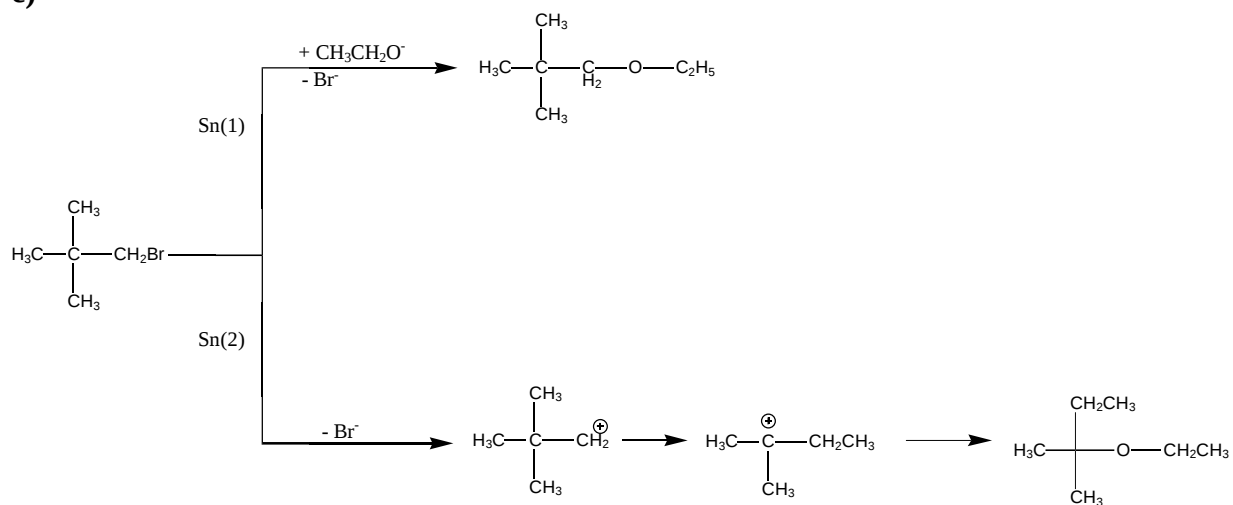
Fall b: Ersatz des primären Halogenids durch ein sekundäres:

Sterische Hinderung, Geschwindigkeit nimmt ab, ΔG^* wird größer.

d)

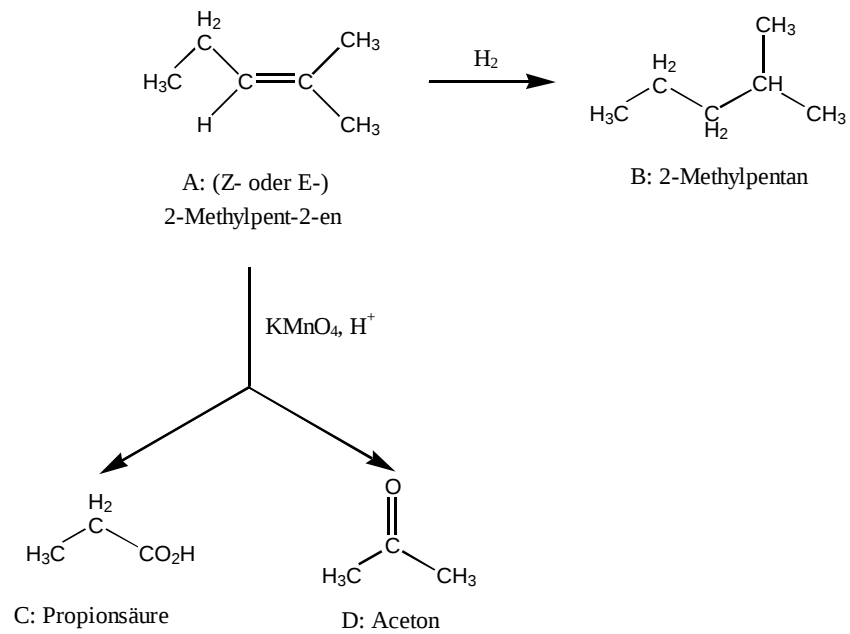


e)



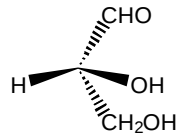
Aufgabe 9

Es handelt sich um 2-Methylpent-2-en.



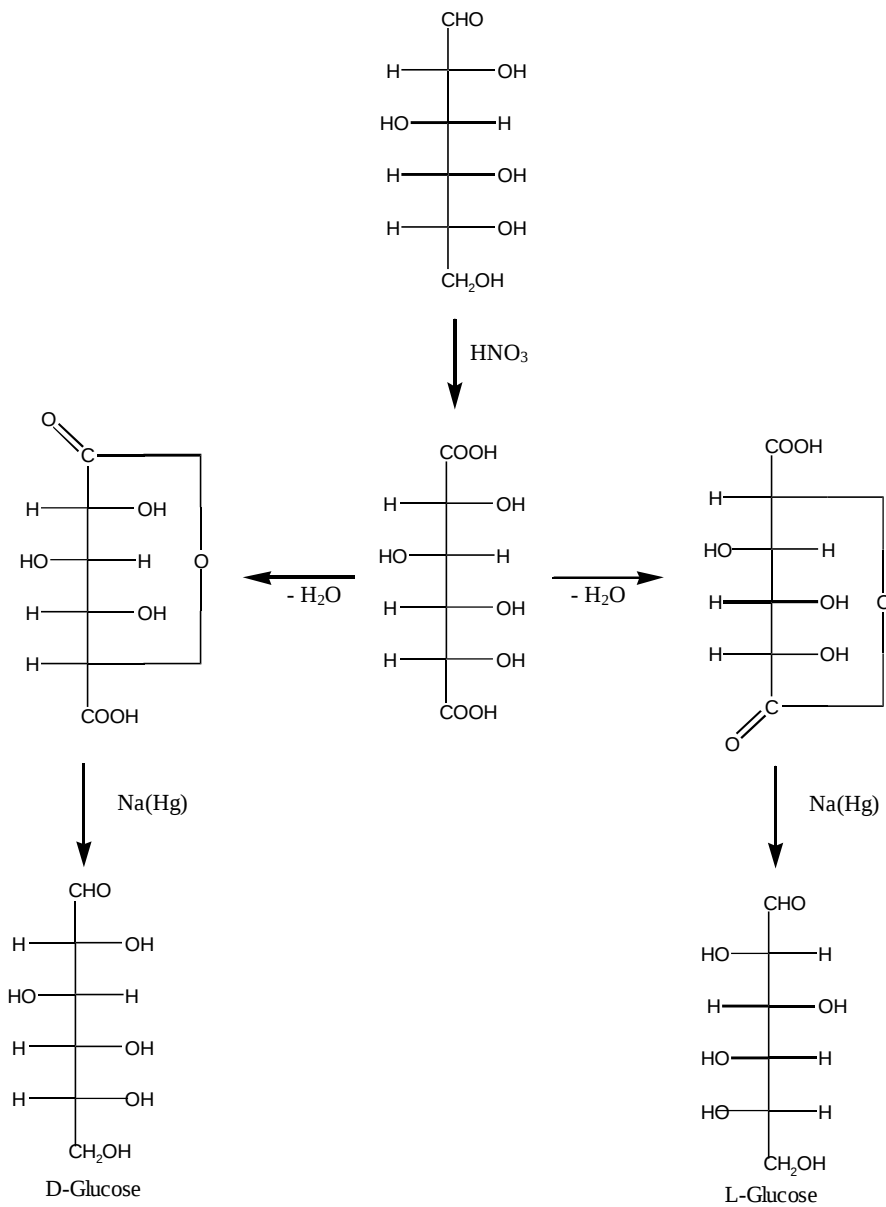
Aufgabe 10

a) R-Glycerinaldehyd:



b) A, B und C repräsentieren das gleiche Enantiomer: S-Glycerinaldehyd

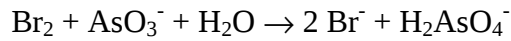
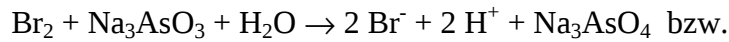
c)



Vierte Runde

Aufgabe 1

a) Die abgestimmten Reaktionsgleichungen lauten:



b) $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol Arsenit} \triangleq 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol Br}_2\text{-Überschuß}$

$\Rightarrow$ Verbrauch an Br_2 (bzw. BrO^-): $18,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$3 \text{ mol BrO}^- \triangleq 1 \text{ mol Harnstoff}$

$\Rightarrow n(\text{Harnstoff}) = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \triangleq 36,6 \text{ mg Harnstoff}$



Am Endpunkt ist um 0,1% übertitriert.

$$\Rightarrow c(\text{AsO}_3^{3-}) = 0,001 \cdot c(\text{AsO}_4^{3-})$$

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{AsO}_4^{3-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{0,001 \cdot c(\text{AsO}_3^{3-})} = 0,235 \text{ V}$$

Aufgabe 2

a) A = I_2 B = KI_3 D = KCl

b) Es gibt zwei Chlor-Isotope (35/37).

Die Verbindung mit den Peaks bei $m/z = 162$ und 164 enthält 1 Cl.

Molmasse für den Rest: $M_{\text{Rest}} = (162 - 35) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \triangleq \text{Iod}$

$\Rightarrow$ Es handelt sich bei dieser Verbindung um ICl .

Andere Verbindungen, deren Molekulation im Massenspektrum analoge Peaks zeigt, sind zum Beispiel HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ usw.

c) C = KICl_2 E = KICl_4

d) Die abgestimmten Reaktionsgleichungen lauten:

KI $\rightarrow$ (B)	$3 \text{ KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KI}_3 + 2 \text{ KCl}$
(B) $\rightarrow$ (A)	$2 \text{ KI}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ KCl} + 3 \text{ I}_2$
KI $\rightarrow$ (C)	$\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KICl}_2$
(C) $\rightarrow$ (D)	$\text{KICl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{ICl}$
(C) $\rightarrow$ (E)	$\text{KICl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KICl}_4$
(E) $\rightarrow \text{IO}_3^-$	$\text{ICl}_4^- + \text{Cl}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ Cl}^-$

Aufgabe 3

a)b) K_a ist definiert als $K_a = \frac{c^2(H^+)}{c_0 - c(H^+)}$

Im vorliegenden Fall gilt:

$$K_a = \frac{10^{-2,536 \cdot 2}}{c_0 - 10^{-2,536}} = \frac{10^{-2,692 \cdot 2}}{\frac{c_0}{2} - 10^{-2,692}}$$

$$\Leftrightarrow c_0 = 0,0492 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Rightarrow K_a = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

c) 1 dm³ Säure enthält 2,26 g Säure.

$$M = \frac{m}{c_0} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Rightarrow$ Es handelt sich um Ameisensäure HCOOH.

d) Man setzt wie folgt an:

$$K_a = \frac{a^2}{c_0 - a} \Rightarrow c_0 = \frac{a^2}{K_a} + a \quad (1)$$

$$K_a = \frac{b^2}{\frac{c_0}{n} - b} \Rightarrow c_0 = \frac{nb^2}{K_a} + nb \quad (2)$$

$$\Delta \text{pH} = -\log b - (-\log a) = \log \frac{a}{b} \quad (3)$$

$$(1), (2) \Rightarrow \frac{a^2}{K_a} + a = \frac{nb^2}{K_a} + nb \Rightarrow K_a = \frac{a^2 - nb^2}{nb - a}$$

Da $K_a > 0$ ist, müssen Zähler und Nenner das gleiche Vorzeichen haben. Man kann dann zwei Fälle unterscheiden:

Fall 1: $a^2 - nb^2 > 0 \wedge nb - a > 0$	Fall 2: $a^2 - nb^2 < 0 \wedge nb - a < 0$
$\Leftrightarrow \frac{a}{b} > \sqrt{n} \wedge \frac{a}{b} < n$	$\Leftrightarrow \frac{a}{b} < \sqrt{n} \wedge \frac{a}{b} > n$
$(3) \Rightarrow \frac{1}{2} \log n < \Delta \text{pH} < \log n$	$(3) \Rightarrow \frac{1}{2} \log n > \Delta \text{pH} > \log n$
	$\Rightarrow \frac{1}{2} \log n > \log n \text{ falsch für } n > 1!$

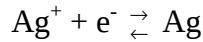
Der pH-Wert ist zwischen $\frac{1}{2} \log n$ und $\log n$.

Aufgabe 4

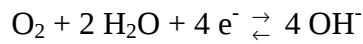
$$n(\text{Ag}) = 9,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Die Stoffmenge an NH_3 , die benötigt wird, um Ag^+ als $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ zu komplexieren, nämlich $2 \cdot 9,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, ist in 100 ml 0,1M NH_3 -Lösung enthalten.

(100 ml 0,1M Lösung enthalten 10^{-2} mol)



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln c(\text{Ag}^+)$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p_0 \cdot c^4(\text{OH}^-)}$$

Es kann sich ein Gleichgewicht ausbilden. Liegt es stark auf der Seite der „Silberlösung“, kann die Frage bejaht werden.

$$p(\text{O}_2) = 1,02 \cdot 10^5 \cdot 0,2095 \text{ Pa} = 21369 \text{ Pa}$$

(i)

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c_0(\text{NH}_3)} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(ii)

$$E_1 = E_2 \stackrel{(i),(ii)}{\Leftrightarrow} \ln c(\text{Ag}^+) = -9,25 \Leftrightarrow c(\text{Ag}^+) = 9,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Man schätzt nun die gesamte gelöste Silbermenge S ab:

$$S = c(\text{Ag}^+) + c[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + c[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$= c(\text{Ag}^+) \cdot (1 + \beta_1 \cdot c(\text{NH}_3) + \beta_2 \cdot c^2(\text{NH}_3))$$

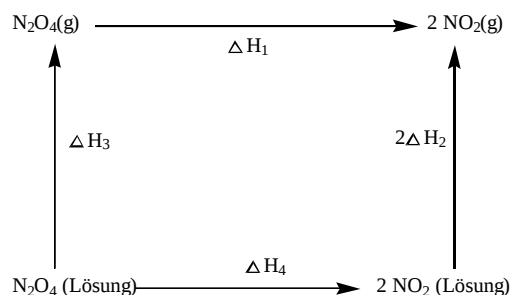
(Da im Laufe der Reaktion NH_3 verbraucht wird, wird zur Abschätzung

$c(\text{NH}_3) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ verwendet.)

$$\geq 0,16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \triangleq \frac{1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,1 \text{ dm}^3}$$

Dies ist entscheidend mehr als die Anfangskonzentration, also wird „Auflösung“ erfolgen.

Aufgabe 5



a) Bestimmung von ΔH_3 :

Für die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_4(\text{Lösung}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ist ebenso wie für $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

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

$$\text{Es ist } \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta H_3 = -\frac{R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 38,149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta H_2 = \frac{1}{2} \cdot (-\Delta H_4 + \Delta H_3 + \Delta H_1) = 8,285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aufgabe 6

- a) Anzahl der π -Elektronen: $2 \cdot x + 10$
 Anzahl der Bindungen: $2 \cdot x + 8$
 $N = \frac{1}{2}(2 \cdot x + 10) = x + 5$

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

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

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc[(2x+8)l+\gamma]^2}{h(2x+11)}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } x = 0: \quad 592,2 \text{ nm} &= \frac{8mc(8l+\gamma)^2}{11h} \Leftrightarrow 8l + \gamma = 1,404 \text{ nm} \\ x = 1: \quad &\dots \Leftrightarrow 10l + \gamma = 1,667 \text{ nm} \end{aligned}$$

Die Lösung dieses LGS lautet: $l = 0,131 \text{ nm}$ $\gamma = 0,352 \text{ nm}$

- d) Aus der Wellenlänge muß man schließen, daß der Elektronensprung vom Grundzustand nicht in den niedrigsten unbesetzten sondern in einen höheren Zustand erfolgen muß.

$$\Delta E = E_{N+k} - E_N$$

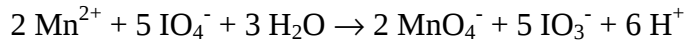
$$N = x + 5 \quad b = 2 \cdot x + 8$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{8mc[(2x+8)l+\gamma]^2}{hk(2x+10+k)}$$

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

Aufgabe 7

a) violett: KMnO_4 bzw. MnO_4^-



b) $0,12 = \epsilon \cdot c \cdot l$

$$\Leftrightarrow \epsilon = \frac{0,12 \cdot 54,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{ml})^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 6593 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

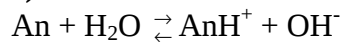
c) Komplementärfarbe zu violett: grün oder blau

$$\text{d) } \frac{A_0}{A_x} = \frac{c_0}{c_x} \Leftrightarrow c_x = \frac{0,21 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{ml})^{-1}}{0,12} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot (\text{ml})^{-1}$$

c_x bezieht sich auf den auf 50 ml reduzierten Teil

$$m = c_x \cdot 50 \text{ ml} \cdot \frac{100}{20} = 0,4375 \text{ mg} \hat{=} 0,3\%$$

e) An: Anilin



$$K_b = \frac{c(\text{AnH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{An})} \quad c(\text{AnH}^+) = c_0(\text{An}) - c(\text{OH}^-)$$

Transmission $T = \frac{I}{I_0}$, Extinktion $A = \lg \frac{I_0}{I}$

$$\Rightarrow A = -\lg T \Leftrightarrow -\lg(0,92) = 1,48 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot c(\text{An}) \cdot 2 \text{ cm}$$

$$\Leftrightarrow c(\text{An}) = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

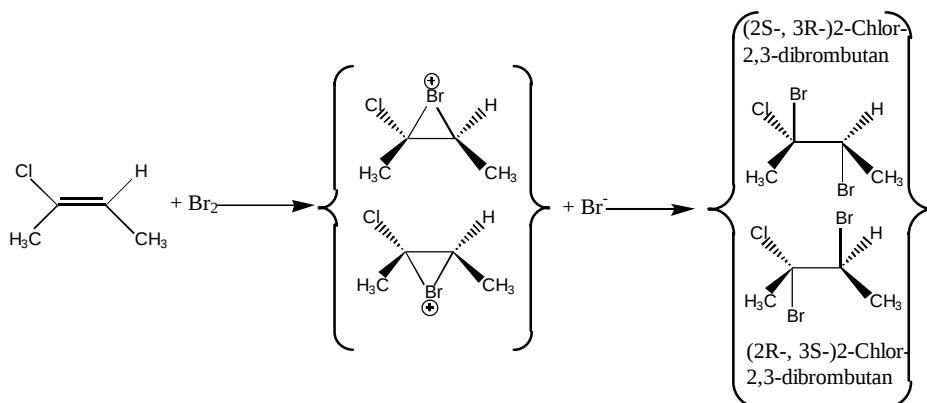
$$c(\text{OH}^-) = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-10,39} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Rightarrow K_b = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

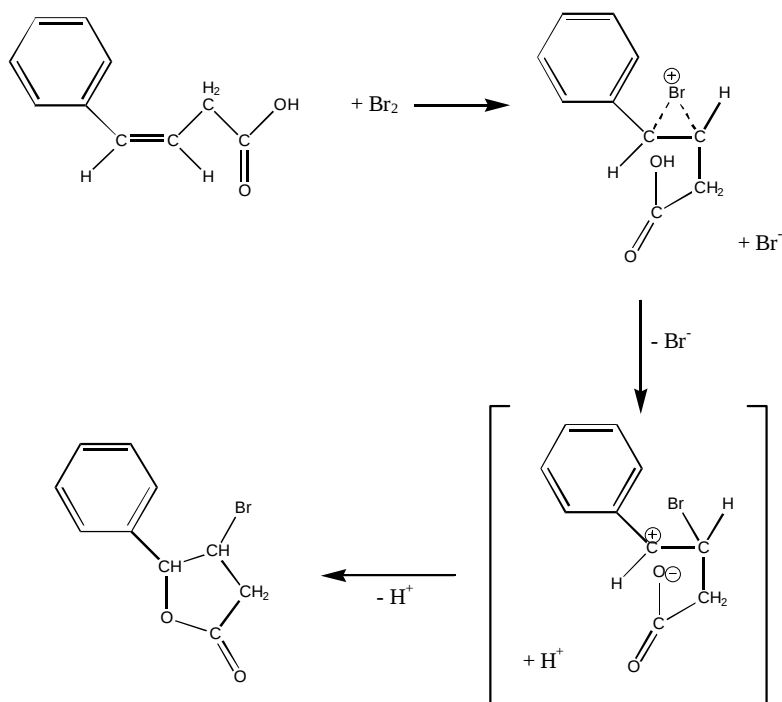
$$\Rightarrow \text{p}K_b = 9,20$$

Aufgabe 8

a)

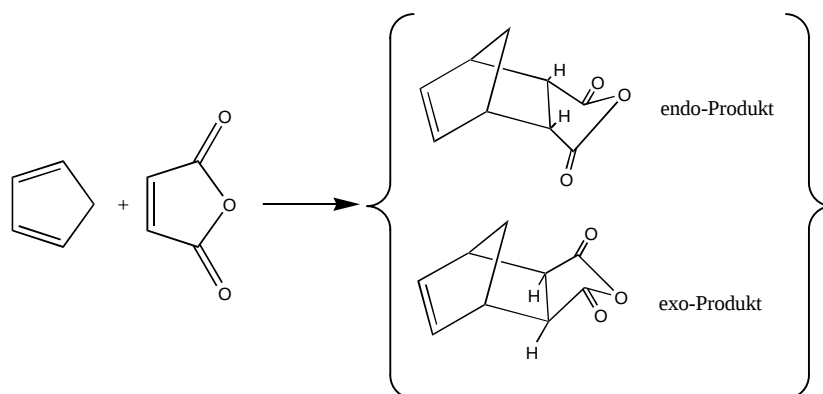


b)

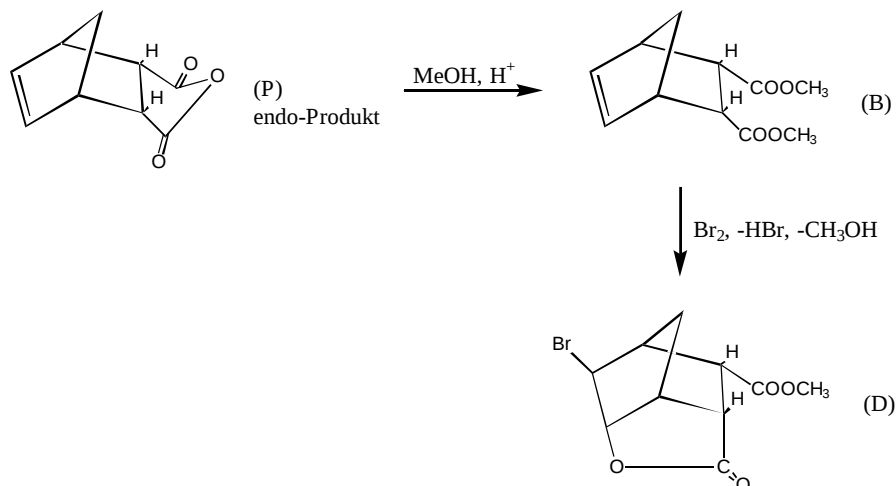


c) Ein Lacton wird nur gebildet, wenn dabei ein 5- oder 6-Ring entsteht.

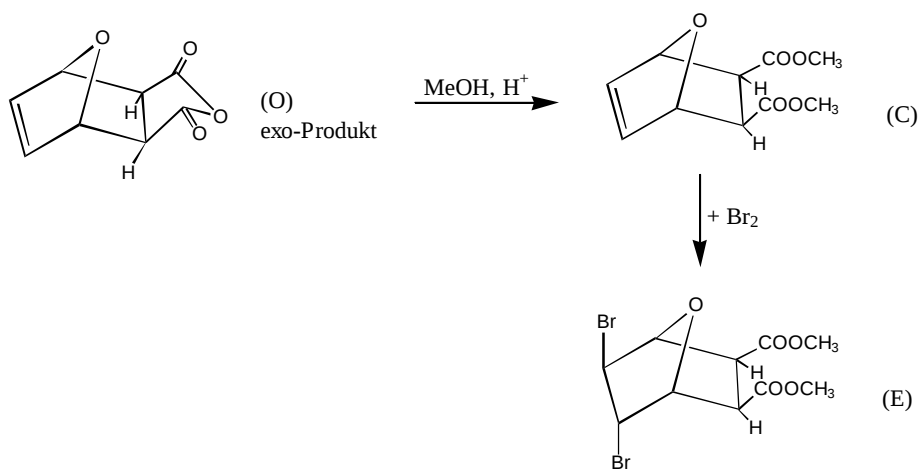
d)



e)



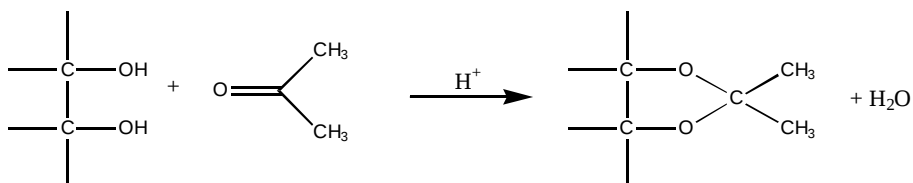
f)



Mit Furan wird das exo-Addukt gebildet.

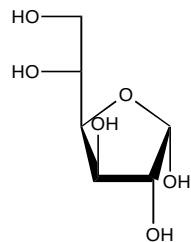
Aufgabe 9

a)

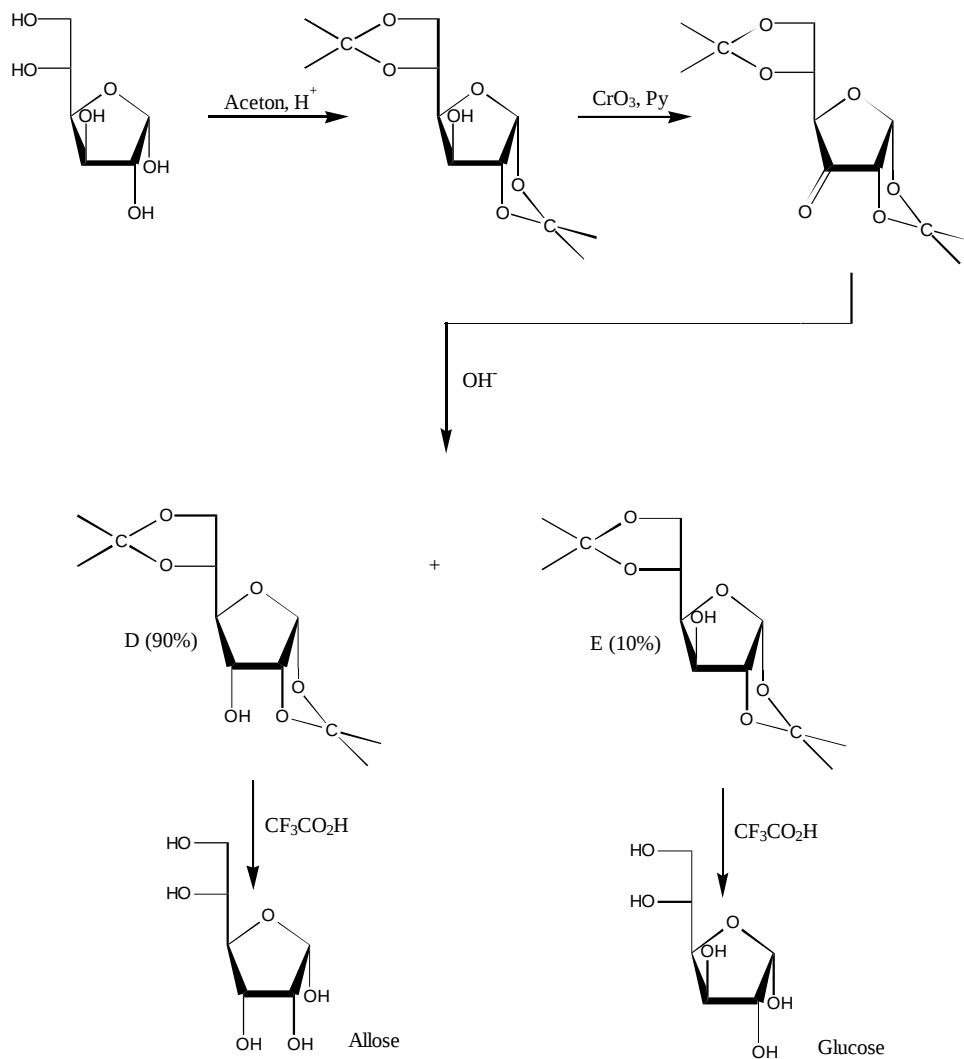


b) Glucose steht im Gleichgewicht mit der offenen (Aldehyd-)Form. Deshalb existieren immer ein α - und ein β -Isomer.

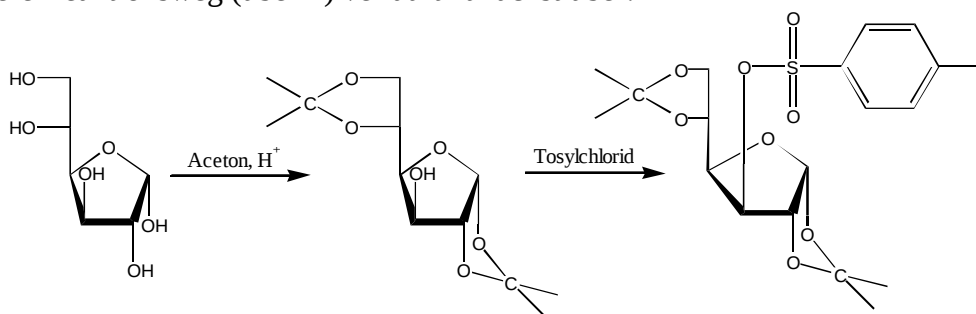
c) Ja, es existiert ebenfalls eine 5-Ring-Struktur der Glucose:



d)



Der andere Reaktionsweg (über F) verläuft zunächst über:

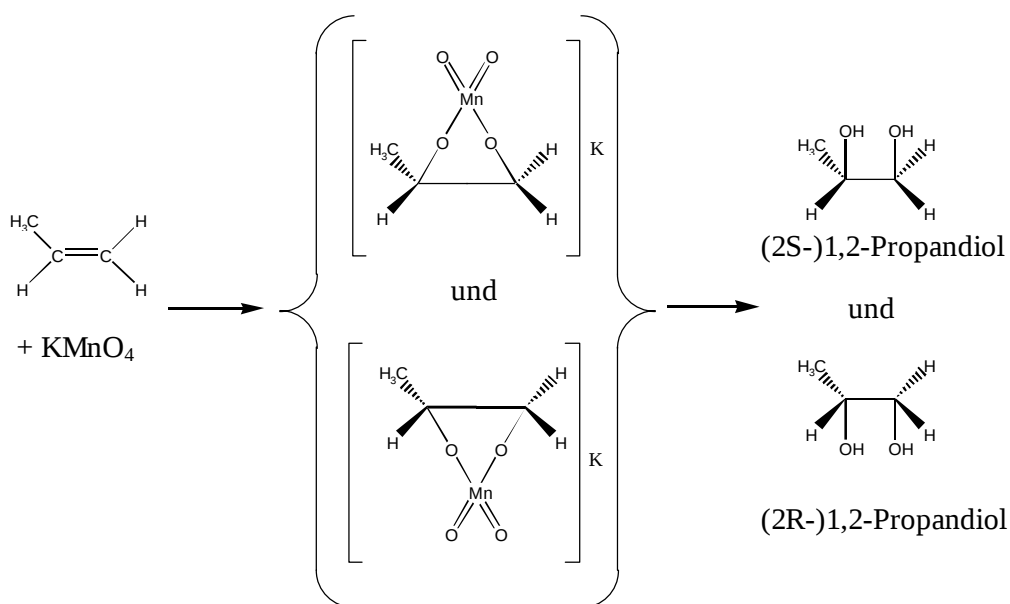


e) Die Nachbar-C-Atome sorgen für eine chirale Umgebung, so daß der Angriff von „oben“ und „unten“ energetisch nicht gleich ist.

Aufgabe 10, Teil I
a) Propen, But-1-en, cis-But-2-en, trans-But-2-en, 2-Methylpropen

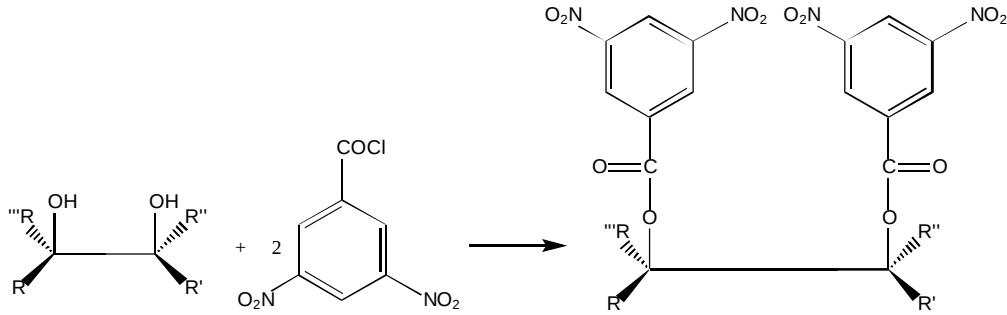
b) Ozonolyseprodukte von

Propen	CO ₂ und CH ₃ CO ₂ H
But-1-en	CO ₂ und C ₂ H ₅ CO ₂ H
cis-/trans-But-2-en	2 · CH ₃ CO ₂ H
2-Methylpropen	CO ₂ und CH ₃ COCH ₃

c) Permanganat führt zu stereospezifischer syn-Hydroxilierung:

d) Es entstehen jeweils folgende Diole:

Propen	(2S)-1,2-Propandiol und (2R)-1,2-Propandiol
But-1-en	(2S)-1,2-Butandiol und (2R)-1,2-Butandiol
cis-But-2-en	achirales 2,3-Butandiol (Es existieren zwar theoretisch ein (2S, 3R)-2,3-Butandiol und ein (2R, 3S)-2,3-Butandiol, aber die entgegengesetzten Zentren heben sich auf. Es handelt sich bei den beiden 2,3-Butandiolen um meso-Diastereomere.)
trans-But-2-en	(2S, 3S)-2,3-Butandiol und (2R, 3R)-2,3-Butandiol
2-Methylpropen	achirales 2-Methylpropan-1,2-diol

e)



f) Es lassen sich sicher ausschließen:

- 2-Methylpropen: Aceton ist bei der Ozonolyse nicht nachweisbar.
- cis-But-2-en: achirales Diol

g) Man definiert : a = Anteil von Propen
 b = Anteil von But-1-en
 c = Anteil von trans-But-2-en

i) Die allgemeine Formel für Alkene lautet: $(CH_2)_n$

$\Rightarrow$ Für alle Alkene gilt: C = 85,72% und H = 14,28%

Für das hydrierte Gasgemisch gilt:

$$H_{\text{gesamt}} = 14,28\% + 3,19\% = 14,47\%$$

Dieser Wert entspricht der Summe aus Propan und Butan (entsprechend ihren Anteilen im Gemisch).

Der Anteil von Propen ist somit ermittelbar:

$$a = \frac{H_{\text{gesamt}} - H_{\text{Butan}}}{H_{\text{Propan}} - H_{\text{Butan}}} = \frac{17,47 - 17,23}{18,17 - 17,23} = 0,25 \quad (1)$$

ii) Ozonolyse von But-1-en ergibt Propionsäure, die anderen beiden Gase ergeben Essigsäure. Der Anteil von But-1-en ist somit:

$$M(CH_3COOH) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(CH_3CH_2COOH) = 74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{b}{a+2c} = \frac{62,8-60,0}{74,1-60,0} = 0,2 \Leftrightarrow 0,2 \cdot a - b + 0,4 \cdot c = 0 \quad (2)$$

iii) Man erhält folgendes LGS:

$$\left| \begin{array}{l} a = 0,25 \\ 0,2 \cdot a - b + 0,4 \cdot c = 0 \\ a + b + c = 1 \end{array} \right| \Leftrightarrow \left| \begin{array}{l} a = 0,25 \\ b = 0,25 \\ c = 0,50 \end{array} \right|$$

Für die Gase im Gasgemisch gilt daher:

Propen: 25%
 But-1-en: 25%
 trans-But-2-en: 50%

Aufgabe 10, Teil II

h) Einfluß einer Alkylgruppe auf die Doppelbindung:

$$\Delta H_0 = a \cdot (\Delta H_{\text{Ethen}} + \Delta H_{\text{Alkyl}}) + b \cdot (\Delta H_{\text{Ethen}} + \Delta H_{\text{Alkyl}}) + c \cdot (\Delta H_{\text{Ethen}} + \Delta H_{\text{Alkyl}})$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{\text{Alkyl}} = \frac{-28,625 + 32,600}{a+b+2c} = 2,65 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

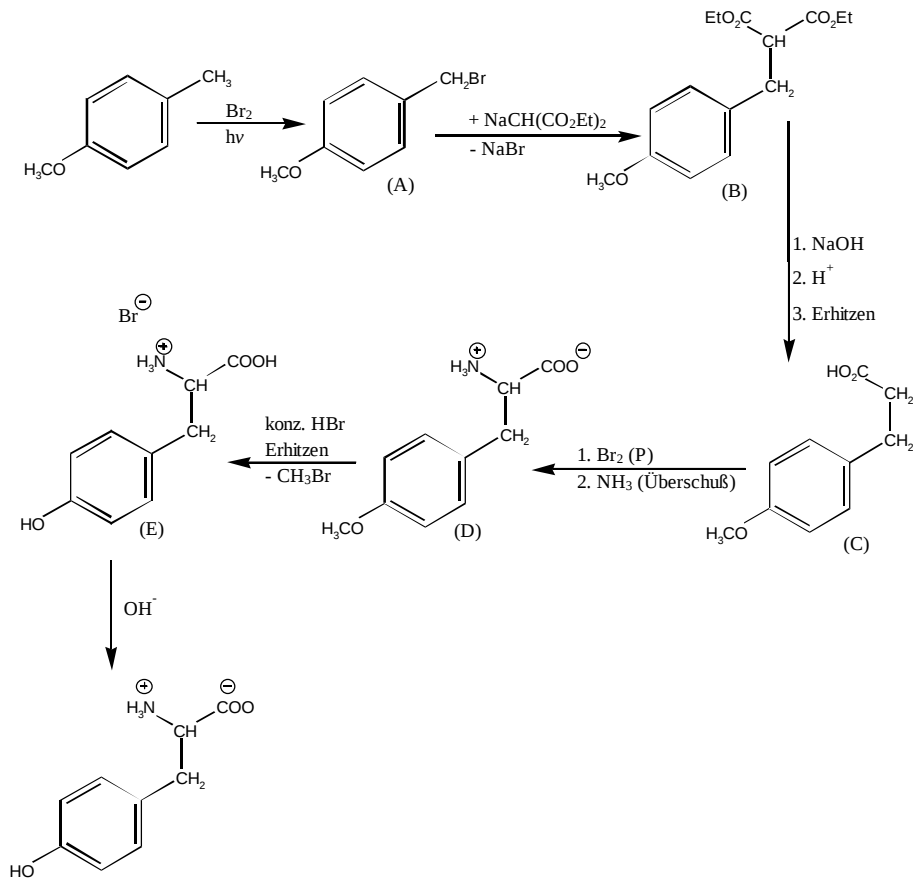
i) Somit betragen die Bildungsenthalpien

Propen (und But-1-en) : $\Delta H_{\text{Propen}} = -30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

trans-But-2-en: $\Delta H_{\text{trans-But-2-en}} = -27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Aufgabe 11

a)



b) Beim p-Kresol würde im ersten Schritt eine Bromierung des Ringes erfolgen, beim Phenol würde dessen acider Wasserstoff das Malonatcarbanion in den Malonsäureester überführen.

$$\text{c) } \text{pK}_{\text{ISO}} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{s1}} + \text{pK}_{\text{s2}}) = 5,65$$

Bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes ist sowohl die Amino- als auch die Carboxyl-Gruppe protoniert.

Am isoelektrischen Punkt ist die Aminogruppe protoniert und die Carboxylgruppe deprotoniert, oder beide Gruppen liegen in ihrer jeweils „normalen“ Form vor.

Bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes liegt die Aminogruppe in ihrer „normalen“ Form und die Carboxylgruppe in ihrer deprotonierten Form vor.

d) Auch dieses Verhalten hängt vom pH-Wert ab.

Bei einem pH-Wert unterhalb des isoelektrischen Punktes wandern die Ionen zum Minuspol (Kathode).

Am isoelektrischen Punkt sind die Moleküle bzw. Zwitterionen immobil.

Oberhalb des isoelektrischen Punktes wandern die Ionen zum Pluspol (Anode).

Teil 3

Die Klausur der Chemie-Olympiade

Die Klausur der Chemie-Olympiade - Aufgaben

Aufgabe 1

Die stereoselektive Polymerisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist eine der wichtigsten Prozesse der industriellen organischen Chemie. Als Katalysatoren benutzt man dabei nichtlineare, positiv geladene Kationen. Chloroaluminat-Anionen (wie AlCl_4^-) mit einer stark delokalisierten Ladung dienen als Anionen. Zur Entwicklung neuer Katalysatoren wurden Systeme A-B untersucht, in denen A kristallines Tellur und B eine Mischung aus TeCl_4 und 4AlCl_3 war. Die Komponente B entspricht stöchiometrisch einer Te(IV) Verbindung $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$, die jedoch nicht als solche isoliert werden kann. Die Reaktion eines Gemisches von A und B, in dem A in a) 77.8, b) 87.5 bzw. c) 91.7 Mol % enthalten war, führte im Fall a) zur Verbindung I, im Fall b) zu Verbindung II, im Fall c) zur Verbindung III. Bei der Bildung von I entstand außerdem 1 Mol flüchtiges TeCl_4 pro 2 Mol von I. Bei der Synthese von II und III entstanden keine Nebenprodukte. Verbindung I und II sind beide pink-violett und dissoziieren beide in drei Ionen. Verbindung I hat ein Molekulargewicht von 1126 ± 43 g/mol, Verbindung II eines von 867 ± 48 g/mol. Im IR-Spektrum von I und II erscheint jeweils nur eine Schwingungsbande, an der Te beteiligt ist. Diese kann nur einer Te-Te Bindung zugeordnet werden. Das ^{27}Al NMR Spektrum von I und II zeigt, daß jede Verbindung nur einen Typ von tetraedrisch koordiniertem Aluminium enthält, auch wenn die chemische Verschiebung von Al in I und II verschieden ist.

- a) Bestimmen Sie das kleinste Te:Al:Cl Verhältnis in den Komplexen I, II und III.
- b) Schreiben Sie die Summenformel der Komplexe I und II.
- c) Schreiben Sie die Summenformel der Anionen und Kationen in I und II.
- d) Zeichnen Sie die Strukturformel der Anionen und Kationen in I und II unter der Annahme, daß die Kationen in I und II anorganische, aromatische Systeme sind.
- e) Welche Verbindung ist thermisch stabiler, I oder II? Beachten Sie, daß AlCl_3 extrem leicht flüchtig ist.
- f) Falls man Verbindung I oder II durch Erhitzen ineinander umwandeln kann, geben Sie die entsprechende Reaktionsgleichung an.

Aufgabe 2

Die Erfassungsgrenze ist einer der grundlegenden Parameter der quantitativen Analyse von Spuren Mengen. Sie wird als die kleinste bestimmbare Masse angegeben, die bei einer Methode mit gegebener Genauigkeit erfaßt werden kann.

Als Beispiel betrachten wir die Spurenbestimmung von Bismut. 1927 schlug der deutsche Chemiker Bergh vor, Bismut als unlösliches 8-Hydroxichinolinium-tetraiodobismutat, $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$, ($M_r=862,7$) auszufällen.

a)i) Zeichnen Sie die Strukturformeln von Kation und Anion dieses Salzes.

ii) Geben Sie die Oxidationszahl des Bismuts in dieser Verbindung an.

b) Berechnen Sie die kleinste Masse an Bismut (in mg), die nach der Bergh-Methode noch zuverlässig bestimmt werden kann, wenn die kleinste Niederschlagsmasse, die man wiegen kann, 50,0 mg beträgt.

Eine weitere Methode zur Spurenbestimmung von Bismut wurde von R. Belcher und Mitarbeitern als multiplikative Methode entwickelt. Bei dieser Methode wird nach einer Kette von Reaktionen abschließend eine Titration ausgeführt.

Ausführliche Beschreibung der Methode von Belcher:

Schritt 1:

Zu einer gegebenen kleinen Menge (≈ 2 ml) einer angesäuerten Lösung mit Spuren von Bismut werden 50 mg Kaliumhexathiocyanatochromat(III), $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, in der Kälte zugegeben, was zu einer quantitativen Ausfällung des Bismuts führt.

c) Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung, in der nur die an der Reaktion teilnehmenden Teilchen erscheinen.

Schritt 2:

Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und mit 5 ml einer 10%-igen Natriumhydrogencarbonatlösung umgesetzt. Dabei wandelt sich der ursprüngliche Niederschlag in einen Niederschlag von Oxobismutcarbonat (Bismutyl-carbonat) $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ um, und es werden Hexathiocyanatochromat(III)-Ionen in die Lösung freigesetzt.

d) Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung, in der nur die an der Reaktion teilnehmenden Teilchen erscheinen.

Schritt 3:

Die leicht angesäuerte Lösung von Schritt 2 wird in einem Scheidetrichter mit 0,5 ml einer gesättigten Iodlösung in Chloroform versetzt und intensiv geschüttelt.

Iod oxidiert den Liganden des Komplexes zu Iodcyanid (ICN) und Sulfationen.

e) Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung, in der nur die an der Reaktion teilnehmenden Teilchen auftauchen.

Schritt 4:

Nach 5 Minuten werden 4 ml einer 2 M H_2SO_4 -Lösung zugegeben.

Dieses Ansäuern führt zur Bildung von molekularem Iod. Es handelt sich um eine Komproportionierungsreaktion.

f) Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung, in der nur die an der Reaktion teilnehmenden Teilchen erscheinen.

Schritt 5:

Das Iod wird mit vier Portionen Chloroform quantitativ extrahiert.

Zur verbleibenden wäßrigen Lösung wird 1 ml Bromwasser zugegeben und 5 Minuten lang geschüttelt. Dabei reagiert Hydrogencyanid zu Bromcyanid (BrCN) und Iodid wird zu IO_3^- oxidiert.

g) Schreiben Sie die beiden abgestimmten Reaktionsgleichungen, in denen nur die an der jeweiligen Reaktion teilnehmenden Teilchen erscheinen.

Schritt 6:

Der Überschuß Brom wird mit 3 ml 90%-iger Methansäure (Ameisensäure) entfernt.

h) Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung, in der nur die an der Reaktion teilnehmenden Teilchen erscheinen.

Schritt 7:

Zur leicht angesäuerten Lösung wird ein Überschuß (1,5 g) Kaliumiodid zugesetzt.

Beachten Sie, daß Iodid auch mit Bromcyanid (BrCN) reagiert und zwar unter Bildung von molekularem Iod ähnlich wie Iodcyanid (ICN).

i) Schreiben Sie die beiden abgestimmten Reaktionsgleichungen, in denen nur die an der jeweiligen Reaktion teilnehmenden Teilchen erscheinen.

Schritt 8:

Die entstehende Lösung wird mit einer Standardlösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c = 0,00200 \text{ mol/dm}^3$) titriert. Aus dem Titrationsvolumen kann der Bismutgehalt der Ausgangsprobe berechnet werden.

j)i) Wie viele Mol Thiosulfat entsprechen 1 Mol Bismut in der Ausgangsprobe?

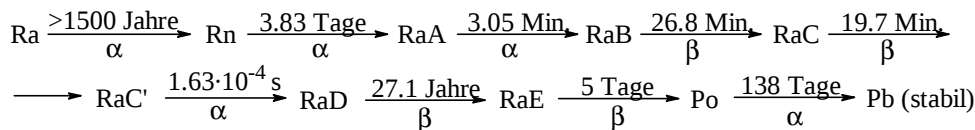
ii) Berechnen Sie die kleinste Masse Bismut, die mit dieser Methode bestimmt werden kann. Nehmen Sie dabei an, daß das kleinste mögliche Titrationsvolumen 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($c = 0,00200 \text{ mol/dm}^3$) ist.

k) Um welchen Faktor ist die gerade beschriebene multiplikative Methode empfindlicher als die Berghsche gravimetrische Methode?

Aufgabe 3

Im Jahre 1908 hat Rutherford zusammen mit H. Geiger die Emissionsrate von α -Teilchen aus Radium $^{226}_{88}\text{Ra}$ gemessen und fand, daß 1.00 g Radium $x = 3,42 \cdot 10^{10}$ α -Teilchen emittieren. 1911 bestimmten Rutherford und B. Boltwood mit Hilfe der obigen Daten die Bildungsrate von Helium aus Radium. Aus diesem Experiment berechneten sie den für die damalige Zeit exaktesten Wert für die Avogadro-Konstante, da das Molvolumen eines idealen Gases schon damals sehr genau bekannt war. Aus $m = 192$ mg hochreinem Ra bildete sich in 83.0 Tagen ein Heliumvolumen von $V_{\text{He}} = 6.58 \text{ mm}^3$ (bei Standardbedingungen).

Zum Verständnis dieses Experimentes ist die Zerfallsreihe von Radium angegeben (Halbwertszeiten stehen über den Reaktionspfeilen, die Zerfallsart darunter).



(RaA - RaE sind Zwischenprodukte in der Zerfallsreihe von Radon)

a) Schreiben Sie die Zerfallsprodukte der ersten 5 Nukleide mit ihren Kernladungs- und Massenzahlen.

In erster Näherung können die Halbwertszeiten aller Zerfallsprodukte mit Ausnahme von RaD und Po als vernachlässigbar klein gegenüber der Versuchsdauer angesehen werden. Lösen Sie mit Hilfe dieser Näherung die folgenden Fragen.

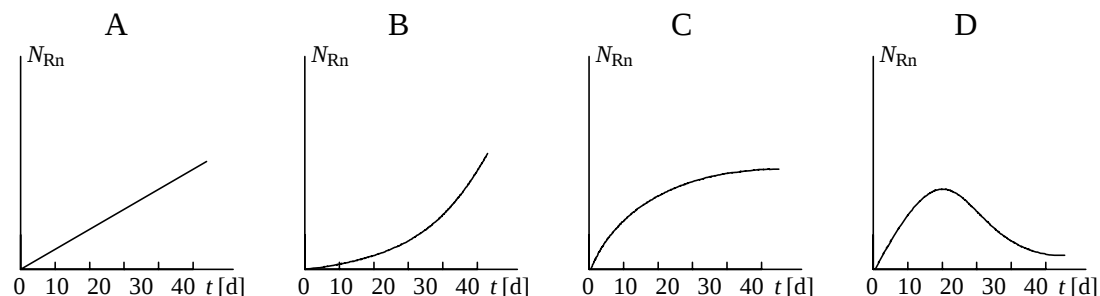
b)i) Wie viele He Atome entstehen aus einem Ra Atom nach 83 Tagen?

ii) Wie viele He Atome entstehen insgesamt während des Experiments?

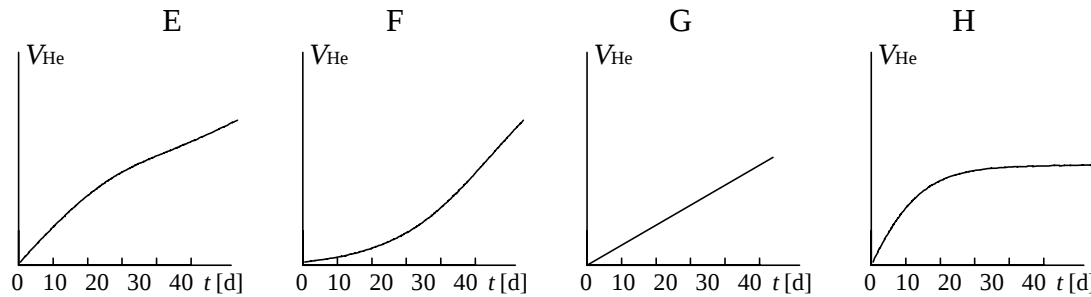
c) Berechnen Sie mit diesen Daten den Näherungswert der Avogadro Konstante.

Für eine genauere Berechnung der Avogadro Konstante kann die Halbwertszeit von Radon $T_{1/2}(\text{Rn}) = 3.83$ Tage nicht mehr vernachlässigt werden, da nicht alle Radon-Atome bis zum Ende des Versuches zerfallen sind.

d) Geben Sie an, welches der unten abgebildeten Diagramme die Zeitabhängigkeit der Anzahl von Rn Atomen N_{Rn} während des Experiments wiedergibt.

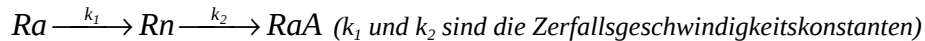


- e) Geben Sie an, welches der unten abgebildeten Diagramme die Zeitabhängigkeit der Bildung von He Atomen V_{He} wiedergibt.



- f) Geben Sie eine Beziehung zwischen der Zerfallsrate k und der Halbwertszeit $T_{1/2}$ an.

- g)i) Benutzen Sie das folgende Reaktionsschema



und das gewählte Diagramm aus Aufgabe 4, um eine Beziehung zwischen der Anzahl N'_{Rn} der Radon-Atome am Ende des Experiments und der Anzahl N_{Ra} der Radium-Atome aufzustellen.

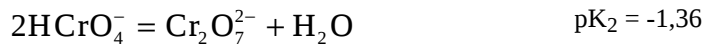
- ii) Bestimmen Sie N'_{Rn} unter Verwendung der gegebenen Zerfallsrate von Radium

$$(x = 3.42 \cdot 10^{10} \text{ } \alpha\text{-Teilchen pro g Radium pro Sekunde})$$

- h) Wie viele Heliumatome könnten aus den am Ende des Experiments noch verbliebenen Radonatomen gebildet werden, wenn alle diese Atome zu RaD zerfallen würden?
- i) Berechnen Sie unter Verwendung der Ergebnisse aus den obigen Fragen eine bessere Näherung für i) die Anzahl gebildeter Heliumatome und ii) die Avogadro Zahl.

Aufgabe 4

Kaliumdichromat ist ein sehr verbreitetes Reagenz für Fällungen. Die folgenden Gleichgewichte stellen sich in einer wässrigen Lösung von Cr(VI) ein:

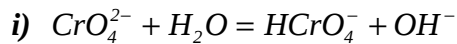


Alle anderen Gleichgewichte, an denen Chrom beteiligt ist, sollen hier außer Betracht bleiben.

Alle Aktivitätskoeffizienten werden 1 gesetzt.

Das Ionenprodukt des Wassers beträgt $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen:



Das Löslichkeitsprodukt von BaCrO_4 beträgt $1,2 \cdot 10^{-10}$. BaCr_2O_7 ist in Wasser gut löslich.

b) In welche Richtung verlagert sich das Gleichgewicht 1.b), wenn die folgenden Reagentien zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat gegeben werden?

i) KOH

ii) HCl

iii) BaCl_2

iv) H_2O (beachten Sie alle oben angeführten Gleichgewichte)

c) Berechnen Sie die pH-Werte der folgenden Lösungen:

i) 0,010 M K_2CrO_4

ii) 0,010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

iii) 0,010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0,100 \text{ M CH}_3\text{COOH}$

(Protolysekonstante der Essigsäure $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der folgenden Ionen in einer Lösung von 0,010 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0,100 \text{ M CH}_3\text{COOH}$

i) CrO_4^{2-}

ii) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Aufgabe 5

Potentiometrische und spektralphotometrische Methoden werden häufig zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen und Gleichgewichtskonstanten in Lösung benutzt. Beide Methoden werden oft in Kombination verwendet, um gleichzeitig die Konzentrationen mehrerer Spezies zu bestimmen.

Eine saure, wäßrige Lösung I enthält ein Gemisch von FeSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, und eine wäßrige Lösung II enthält ein Gemisch von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Für die Konzentrationen der eisenhaltigen Spezies gilt $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\text{II}}$ und $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{I}} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\text{II}}$.

Das Potential einer Platinelektrode, die in Lösung I eingetaucht wurde, beträgt 0,652 V (gemessen gegen eine Standardwasserstoffelektrode). Das Potential einer Platinelektrode, die in Lösung II eingetaucht wurde, beträgt 0,242 V (gemessen gegen eine Standardwasserstoffelektrode).

Bei 420 nm beträgt die Transmission der Lösung II 10,7% relativ zur Lösung I (Schichtdicke der Küvette $d = 5,02$ mm). Nehmen Sie an, daß die Komplexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{aq}$, $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{aq}$ Licht bei dieser Wellenlänge nicht absorbieren.

Der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 1100 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ bei dieser Wellenlänge.

Das Standardredoxpotential für $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ist 0,771 V.

Der Faktor in der Nernstschen Gleichung vor dem dekadischen Logarithmus beträgt 0,0590, der vor dem natürlichen Logarithmus 0,136.

Nehmen Sie an, daß alle Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind.

a) Schreiben Sie die Nernstsche Gleichung für das Redoxsystem in

i) der Lösung I,

ii) der Lösung II (in dieser Gleichung sollen nur Größen auftauchen, die sich auf die Cyanokomplexe beziehen).

b) Geben Sie die Einheit des Faktors vor dem Logarithmus in der Nernstschen Gleichung an.

c) Berechnen Sie das Verhältnis der Stabilitätskonstanten $\beta\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}\}/\beta\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}$.

d) Geben Sie die Grenzen des Zahlenbereichs der folgenden physikalischen Größen an:

i) Transmission T in %

ii) Extinktion A.

e) Zeichnen Sie schematisch Graphen für die Konzentrationsabhängigkeit der folgenden Größen unter der Annahme, daß das Lambert-Beersche Gesetz gilt

i) Extinktion A

ii) Transmission T in %

iii) Molarer Extinktionskoeffizient ϵ

f) Berechnen Sie die Konzentrationen

i) Fe^{3+} in Lösung I,

ii) Fe^{2+} in Lösung I.

Aufgabe 6

Zwei isomere Kohlenwasserstoffe A und B enthalten 85,7 % (m/m) Kohlenstoff.

a) Schreiben Sie die allgemeine Summenformel für derartige Kohlenwasserstoffe auf.

Die Kohlenwasserstoffe A und B zeigen folgende Eigenschaften: Beide Verbindungen ergeben mit Ozon und nachfolgender Behandlung mit Zinkstaub in Gegenwart einer Säure eine einzige organische Verbindung C. Die Oxidation des Produktes C ergibt nur ein Produkt, die Carbonsäure D. Entsprechend den spektroskopischen Daten sind alle H-Atome der Säure außer jenes der Carboxylgruppe in Methylgruppen enthalten. Die Dampfdichte von D bei Normalbedingungen (0°C ; 101300 Pa) beträgt etwa 9,1 g/l.

Verbindung A ist in der Reaktion mit kalter, neutraler Kaliumpermanganat-Lösung reaktiver als B. Dabei wird ausgehend von A die Verbindung F, ausgehend von B eine 1:1-Mischung der Isomeren G_1 und G_2 gebildet.

b) Zeichnen Sie die Strukturformeln von Verbindung D sowohl in wässriger Lösung als auch in der Dampfphase.

c) Schreiben Sie die Formel von Verbindung C auf.

d) Zeichnen Sie die Strukturen der Isomeren A und B.

e) **i)** Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für die Umwandlung von A oder B in C und D auf.

ii) Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für die Umwandlung von A in F und von B in G_1 und G_2 auf.

Hinweis: Die Reaktionsmechanismen werden nicht benötigt.

f) Sowohl G_1 als auch G_2 reagieren in saurer Lösung sofort mit Aceton, wobei H_1 und H_2 gebildet werden. Zeichnen Sie die Strukturen von H_1 und H_2 .

g) Verbindung A und auch Verbindung B reagieren mit Brom. Eines der Produkte dieser Reaktionen ist nicht polar (Dipolmoment praktisch Null) und optisch inaktiv. Zeichnen Sie die stereochemische Formel dieses Produkts und schreiben Sie die Reaktion seiner Bildung auf (Mechanismus wird nicht benötigt).

Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der chiralen Atome in diesem Molekül (wenn vorhanden), und kennzeichnen Sie diese entsprechend der R/S-Nomenklatur mit den Buchstaben R oder S.

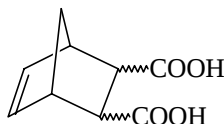
Alkene reagieren mit Peroxosäuren unter Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung und bilden dabei einen dreigliedrigen Ring, der Sauerstoff enthält. Diese Epoxidierung ist hoch stereospezifisch, wobei die relativen Positionen der Substituenten erhalten bleiben.

Die Epoxidation von A mittels Peroxoessigsäure ergibt stereospezifisch ein einziges Produkt K. Unter denselben Bedingungen ergibt B eine Mischung der beiden Isomeren L_1 und L_2 (im Verhältnis 1:1).

h) Ist die Verbindung K optisch aktiv? Zeichnen Sie eine stereochemische Formel von K. Sind die Einzelverbindungen L_1 bzw. L_2 optisch aktiv? Zeichnen Sie stereochemische Formeln von L_1 und L_2 .

Aufgabe 7

Die Stereochemie organischer Verbindungen kann zum Teil über das chemische Verhalten bestimmt werden. Die Struktur eines der Isomeren von 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuren (im folgenden Verbindung X) wurde durch folgende Experimente ermittelt.



(Stereochemie nicht gezeigt)

Bei Erhitzen schmilzt die Substanz unter Zersetzung und bildet Wasser sowie die Verbindung Y. Die Verbindung Y löst sich langsam im Überschuß verdünnter Natronlauge unter Bildung von X_1 . Dabei bildet sich dieselbe Verbindung X_1 wie beim Lösen von X in Natronlauge.

Die resultierende Lösung von X_1 wird mit Iod behandelt, wobei Iod enthaltende Verbindungen entstehen. Ansäuern der Lösung führt zu einer 3:1-Mischung von zwei isomeren Verbindungen A und B (beides Racemate). Die Titration von 0,3913 g der Verbindung A benötigt 12,70 ml NaOH ($c = 0,1000 \text{ mol/l}$). Dieselbe Menge NaOH wird für die Titration von 0,3913 g der Verbindung B benötigt. Bei Erhitzen von Verbindung A bildet sich langsam Verbindung C, die kein Iod enthält und mit Wasser reagiert. Unter denselben Bedingungen zeigt die Verbindung B diese Reaktion nicht, jedoch beim Erhitzen mit Salzsäure wandelt sie sich langsam in die Verbindung A um.

Hinweis: Alle Reaktionen müssen in Form abgestimmter Reaktionsgleichungen angegeben werden. Reaktionsmechanismen sind nicht erforderlich.

- Kennzeichnen Sie die asymmetrischen C-Atome der 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuren mit Sternchen (*)!
- Zeichnen Sie die stereochemischen Formeln aller Stereoisomeren der Verbindung X, und ebenso die Strukturen aller Produkte der Dehydratation (falls möglich).
- Geben Sie die Reaktionen von Natronlauge mit einem Stereoisomer von X und von einem Stereoisomer von Y an.
- Berechnen Sie die molare Masse von A. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von A aus X_1 an.
- Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung von C aus A auf.
Schreiben Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion von C mit Wasser auf.
- Zeichnen Sie nun die exakte Struktur der Verbindung X, die sämtlichen vorherigen Angaben entspricht.
- Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von A aus B auf.
- Sind die Verbindungen A und B Diastereomere?

Die Klausur der Chemie-Olympiade - Lösungen

Aufgabe 1

a) Bei der Bestimmung des Verhältnisses Te:Al:Cl benutzt man jeweils die Information über den Anteil von kristallinem Tellur im Gemisch:

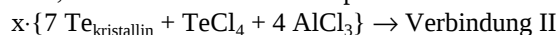
- 77,8% kristallines Tellur entsprechen der Reaktion:



Somit gilt: $x' \cdot \{4 \text{ Te} + 4 \text{ Al} + 14 \text{ Cl}\} \rightarrow \text{Verbindung I}$

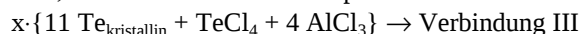
$\Rightarrow$ das kleinste Verhältnis Te:Al:Cl = 2:2:7

- 87,5% kristallines Tellur entsprechen der Reaktion:



$\Rightarrow$ das kleinste Verhältnis Te:Al:Cl = 2:1:4

- 91,7% kristallines Tellur entsprechen der Reaktion:



$\Rightarrow$ das kleinste Verhältnis Te:Al:Cl = 3:1:4

b) Man erhält:

- Verbindung I: $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$

denn es gilt: $n \cdot [2 \cdot M(\text{Te}) + 2 \cdot M(\text{Al}) + 7 \cdot M(\text{Cl})] = 1126 \pm 43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow n = 2$

- Verbindung II: $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$

denn es gilt: $n \cdot [2 \cdot M(\text{Te}) + M(\text{Al}) + 4 \cdot M(\text{Cl})] = 867 \pm 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

c) Verbindung I: Te_4^{2+} und Al_2Cl_7^-

Verbindung II: Te_4^{2+} und AlCl_4^-

Man erhält die obigen Summenformeln der Ionen durch folgende Überlegungen:

Sowohl Verbindung I wie auch II dissoziieren beide in drei Ionen. Nach dem IR-Spektrum sind alle Tellur-Atome äquivalent und jeweils nur mit einem anderen Tellur-Atom (oder mehreren) verbunden. Auch die Aluminium-Atome sind in beiden Fällen tetraedisch koordiniert und äquivalent.

Wenigstens in einem Fall könnte das Anion daher AlCl_4^- sein, was für Verbindung II zuzutreffen scheint. Das Kation ist somit Te_4^{2+} .

Aufgrund der ähnlichen Kationen-Farbe (pink-violett) sollte auch das Kation der Verbindung I Te_4^{2+} sein. Das Anion wäre dann Al_2Cl_7^- , was in gutem Einklang mit dem NMR-Spektrum steht, welches für Al eine tetraedische Struktur erkennt, die jedoch von der in Verbindung II verschieden ist.

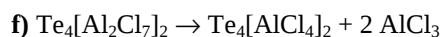
d) Für die Geometrie der Ionen gilt:

AlCl_4^- ist ein Tetraeder;

Al_2Cl_7^- besteht aus zwei Tetraedern mit einem gemeinsamen Chloratom: $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3]^-$;

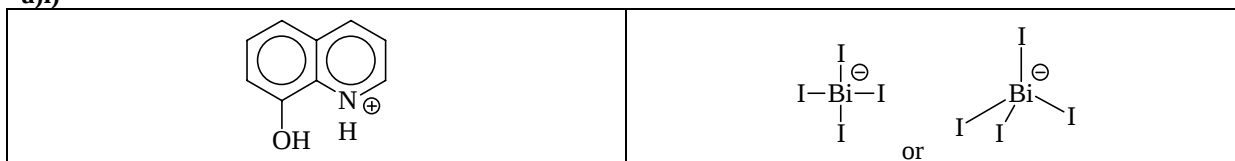
für Te_4^{2+} wird aufgrund der Aromatizität eine quadratisch-planare Struktur vermutet.

e) Verbindung II sollte stabiler sein als I - beides sind zwar Ionenverbindungen mit einem hohen Schmelzpunkt, aber Verbindung II entsteht aus I, wenn das extrem leichtflüchtige AlCl_3 entweicht.



Aufgabe 2

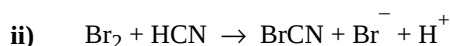
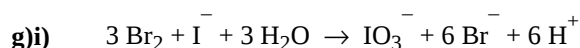
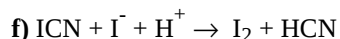
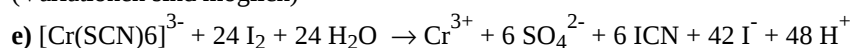
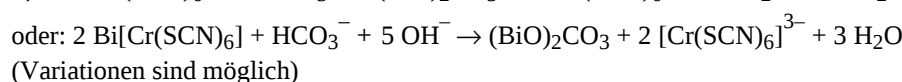
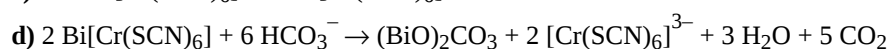
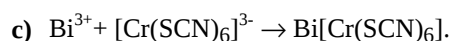
a)i)



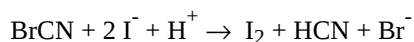
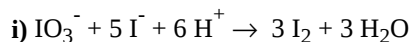
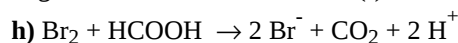
a)ii) Die Oxidationszahl von Bismut in 8-Hydroxychinolinium-tetraiodobismutat: +3

b) Die kleinste bestimmbare Masse an Bismut: 12,1 mg

Die molare Masse des Niederschlags beträgt $862,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, wovon $209,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dem Bismut zuzuordnen sind. Daher entsprechen 0,05 g Niederschlag $1,21\cdot 10^{-2} \text{ g} = 12,1 \text{ mg}$ Bismut.



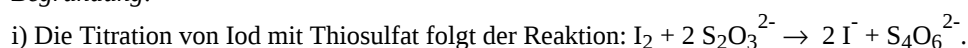
Hinweis: Nach der Reaktion (e) ist es offensichtlich, daß mehr I^- -Ionen als ICN -Moleküle gebildet werden. Daher liegen auch noch nach Reaktion (f) ausreichend I^- -Ionen vor.



j)i) 228 Mol Thiosulfat entsprechen einem Mol Bismut.

ii) Analog erhält man für die kleinste bestimmbare Masse an Bismut: $1,83\cdot 10^{-3} \text{ mg}$

Begründung:



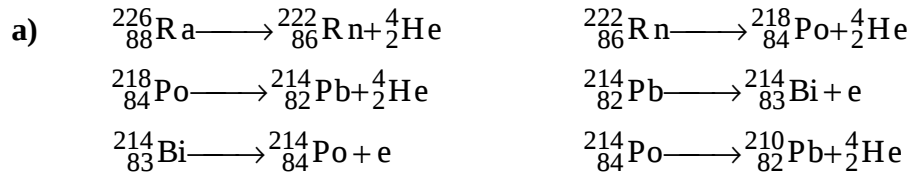
Nehmen Sie an, die Ausgangslösung enthielte ein Mol Bismut. In Reaktion (e) würde dieses eine Mol Bismut 42 Mol Iodid bilden, von denen 6 Mol in Reaktion (f) verbraucht würden. Die verbleibenden 36 Mol Iodid würden in Reaktion (g) 36 Mol Iodat bilden, welche wiederum in Reaktion (i) $36\cdot 3 \text{ Mol} = 108 \text{ Mol I}_2$ ergäben, die mit $108\cdot 2 \text{ Mol} = 216 \text{ Mol}$ Thiosulfat titriert würden.

Das ist aber noch nicht alles. 6 Mol HCN entstehen in den Reaktionen (e) und (f) pro Mol Bi^{3+} . Die Oxidation von HCN in Reaktion (g) ergibt 6 Mol BrCN , was in Reaktion (i) das Entstehen von 6 Mol Iodid bewirkt, die ihrerseits 12 weitere Mol Thiosulfat bei der Titration verbrauchen. Daher beträgt der Gesamtverbrauch an Thiosulfat $(216 + 12) \text{ mol} = 228 \text{ mol}$.

ii) 1,00 ml einer $0,00200 \text{ M}$ Thiosulfatlösung enthält $2,00\cdot 10^{-6} \text{ Mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, das entspricht $209,0\cdot 2,00\cdot 10^{-6}/228 \text{ g} = 1,83\cdot 10^{-6} \text{ g} = 1,83\cdot 10^{-3} \text{ mg} = 1,83 \mu\text{g}$.

k) Die multiplikative Methode ist empfindlicher als die gravimetrische Methode, und zwar um den Faktor $12,1\text{mg}/1,83\cdot 10^{-3} \text{ mg} = 6600$.

Aufgabe 3



b)i) 4

ii) Nach einer groben Schätzung erhält man für die Anzahl der Helium-Atome:

$$N_{\text{He}} = 4xmt = 1,9 \cdot 10^{17}$$

c) Die Avogadro-Konstante N_A ist die Anzahl von Teilchen in einem Mol.

$N_A = N_{\text{He}}/v_{\text{He}}$, wobei N_{He} die Anzahl der Heliumatome und v_{He} die Anzahl der in einer Zeit t gebildeten Mole Helium ist. Unter der Annahme, daß alle aus Radium-Atomen entstandenen Radon-Atome während des Experiments zerfallen (Dieser Annahme liegt die Vereinfachung zugrunde, daß die Halbwertszeit von Radon gegenüber 83 Tagen vernachlässigt werden kann. Aufgrund dieser Vereinfachung ergibt sich ein Fehler von etwa 5%)., ermittelt man für die Anzahl der während der Zeit t emittierten Helium-Atome: $N_{\text{He}} = 4xmt$ und erhält so für die Avogadro-Konstante:

$$N_A = 4xmt/v_{\text{He}} = 4 \cdot 3,42 \cdot 10^{10} \cdot 0,192 \cdot (83 \cdot 24 \cdot 3600) / (6,58 \cdot 10^{-6} / 22,4) \text{ mol}^{-1} = 6,4 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

d) C - Die Anzahl der Radon-Atome erreicht einen quasi-stationären Zustand, der mitunter als das radioaktive Gleichgewicht bezeichnet wird.

e) F - Zu Beginn entsteht Helium nur aus den vom Radium emittierten α -Teilchen, aber schließlich werden α -Teilchen sowohl vom Radium wie auch den Zerfallsprodukten, deren Anzahl viermal so groß wie die des Radiums ist, emittiert.

f) $k = \ln 2 / T_{1/2}$

g)i) Die Anzahl der Radon-Atome erreicht einen quasi-stationären Zustand, in dem die Bildungsrate gleich der Zerfallsrate ist: $k_2 N'_{\text{Rn}} = k_1 N_{\text{Ra}} \Leftrightarrow N'_{\text{Rn}} = k_1 \cdot N_{\text{Ra}} / k_2$

ii) Die Zerfallsrate von Radium ist $k_1 N_{\text{Ra}} = xm$

$$\Leftrightarrow N'_{\text{Rn}} = xm / (\ln 2 / T_{1/2}(\text{Rn})) = 3,42 \cdot 10^{10} \cdot 0,192 / (0,693 / 3,83 \cdot 24 \cdot 3600) = 3,14 \cdot 10^{15}$$

h) $3 N'_{\text{Rn}}$

i)i) $N_{\text{He}} = 4xmt - 3 N'_{\text{Rn}} = 1,9 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 3,14 \cdot 10^{15} = 1,79 \cdot 10^{17}$

ii) $N_A = N_{\text{He}}/v(\text{He}) = 1,79 \cdot 10^{17} / (6,58 \cdot 10^{-6} / 22,4) = 6,09 \cdot 10^{23}$

Aufgabe 4

a)i) Es gilt: $K = \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{3,16 \cdot 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

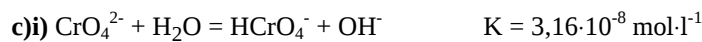
ii) Es gilt: $K = \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} \right)^2 \cdot \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \cdot \left(\frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} \right)^2 = K_1^2 \cdot \frac{1}{K_2} \cdot \frac{1}{K_w} = 4,4 \cdot 10^{13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

b) Das Gleichgewicht verändert sich wie folgt:

Das Gleichgewicht verschiebt sich	nach links	nach rechts	nicht
i)		☒	
ii)	☒		
iii)		☒	
iv)		☒	

Begründung:

Die in (i) und (ii) auftretenden Verschiebungen sind unmittelbar an der Reaktionsgleichung zu erkennen. Bei (iii) entsteht schwerlösliches BaCrO_4 . Bei (iv) sind zwei Phänomene zu beachten: Hinzufügen von Wasser zu einer Dichromat-Lösung entspricht einer Verdünnung, die das Gleichgewicht der Dissoziation von Dichromat nach rechts verschiebt. Außerdem ist der pH-Wert einer wässrigen Kaliumdichromat aufgrund der ablaufenden Reaktionen kleiner als 7. Verdünnen einer Lösung bedeutet, daß der pH-Wert gegen 7 strebt, hier also einen Anstieg des pH-Werts, was das Gleichgewicht ebenfalls nach rechts verschiebt.



$$\Rightarrow c_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx [\text{CrO}_4^{2-}],$$

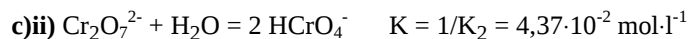
$$[\text{HCrO}_4^-] \approx [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 / c_{\text{Cr}} = K$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K c_{\text{Cr}}} = \sqrt{3,16 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 5,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 9,25$$



$$[\text{H}^+] \approx [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 [\text{HCrO}_4^-]} \quad (*)$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = ?$$

$$c_{\text{Cr}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (**)$$

$$= [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (***)$$

$$\text{Es sei: } [\text{HCrO}_4^-] = x; K_2 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{HCrO}_4^-]^2 = (c_{\text{Cr}} - x) / (2 \cdot x^2)$$

$$\Rightarrow 2 \cdot K_2 \cdot x^2 + x - c_{\text{Cr}} = 0 \Leftrightarrow x = (-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot K_2 \cdot c_{\text{Cr}}}) / (4 \cdot K_2)$$

$$= (-1 + \sqrt{1 + 8 \cdot 22,9 \cdot 0,02}) / (4 \cdot 22,9) = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (****)$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = (3,16 \cdot 10^{-7} \cdot 1,27 \cdot 10^{-2})^{0,5} = 6,33 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,20 \quad (*****)$$

Erläuterungen:

(*) Hier kann eine Vereinfachung beim Lösen der quadratischen Gleichung gemacht werden.

(**) In einer 0,010 M $K_2Cr_2O_7$ -Lösung ist $c_{Cr} = 2 \cdot 0,010 = 0,020$ M (!!)

(***) Da die Dissoziationskonstante von $HCrO_4^-$ sehr klein ist, kann angenommen werden, daß $[CrO_4^{2-}]$ vernachlässigbar ist. $pH \ll pK$ und $c_{Cr} \approx [HCrO_4^-] + 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]$

(****) Hier muß die quadratische Gleichung vollständig gelöst werden.

(*****) Hier ist erkennbar, daß der pH tatsächlich $\ll pK_1 = 6,50$ ist. Die Annahme in (***) ist daher gerechtfertigt.

c)iii) In 0,10 M CH_3COOH gilt: $[H^+] = (K_a c)^{0,5}$ (*)

$$= (1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10)^{0,5} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow pH = 2,87$$

(**)

Erläuterungen:

(*) Hier kann eine Vereinfachung beim Lösen der quadratischen Gleichung gemacht werden.

(**) Dies ist bereits der zu berechnende Wert. Ein Vergleich mit dem pH-Wert einer 0,1 M Dichromat-Lösung zeigt, daß der Einfluß von Dichromat auf den pH-Wert vernachlässigbar ist.

d) Zur Berechnung der Gleichgewichts-Konzentrationen können zwei verschiedene Methoden angewandt werden:

Methode 1:

i) $[HCrO_4^-] = 1,3 \cdot 10^{-2}$ M (*)

$$[CrO_4^{2-}] = K_1 \cdot [HCrO_4^-] / [H^+] = 3,16 \cdot 10^{-7} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} / 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

ii) $c_{Cr} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}]$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0,5 \cdot (c_{Cr} - [CrO_4^{2-}] - [HCrO_4^-]) = 0,5 \cdot (2,0 \cdot 10^{-2} - 3,0 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-2}) \text{ M} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{oder: } [Cr_2O_7^{2-}] = K_2 \cdot [HCrO_4^-]^2 = 22,9 \cdot (1,3 \cdot 10^{-2})^2 \text{ M} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Erläuterung:

(*) Von der Berechnung von $[HCrO_4^-]$ (siehe c)ii)) ist bekannt, daß $[HCrO_4^-]$ pH-unabhängig ist, wenn $pH \ll pK$ gilt. Im vorliegenden Fall ist der $pH = 2,87$ tatsächlich $\ll$ als $pK = 6,50$ und daher ist $[HCrO_4^-]$ so groß wie in c)ii).

Methode 2:

i) $[CrO_4^{2-}] = x$; $[HCrO_4^-] = x \cdot [H^+] / K_1$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = K_2 \cdot [HCrO_4^-] = x^2 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 / K_1^2$$

$$c_{Cr} = [CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] = 2 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 / K_1^2 \cdot x^2 + (1 + [H^+] / K_1) \cdot x$$

$$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}; K_2 = 22,9; [H^+] = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow 8,24 \cdot 10^8 \cdot x^2 + 4,24 \cdot 10^3 \cdot x - 2,0 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$\Leftrightarrow x = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

ii) $[Cr_2O_7^{2-}] = K_2 \cdot [HCrO_4^-] = K_2 \cdot [H^+]^2 / K_1^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2 = 4,12 \cdot 10^8 \cdot (3,0 \cdot 10^{-6})^2 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Aufgabe 5

a)i) $E_I = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059\text{V} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

ii) $E_{II} = E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + 0,059\text{V} \cdot \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$

b) Volt

c) Man definiert: β_1 und β_2 sind die Stabilitätskonstanten für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Zu berechnen ist:
 $\beta\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}\} : \beta\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\} = \beta_2 : \beta_1$

$$E_{II} = E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

$$= E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059\text{V} \cdot \lg(\beta_1/\beta_2) + 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{[\text{CN}^-]^6}{[\text{CN}^-]^6} + 0,059\text{V} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 0,242\text{V}$$

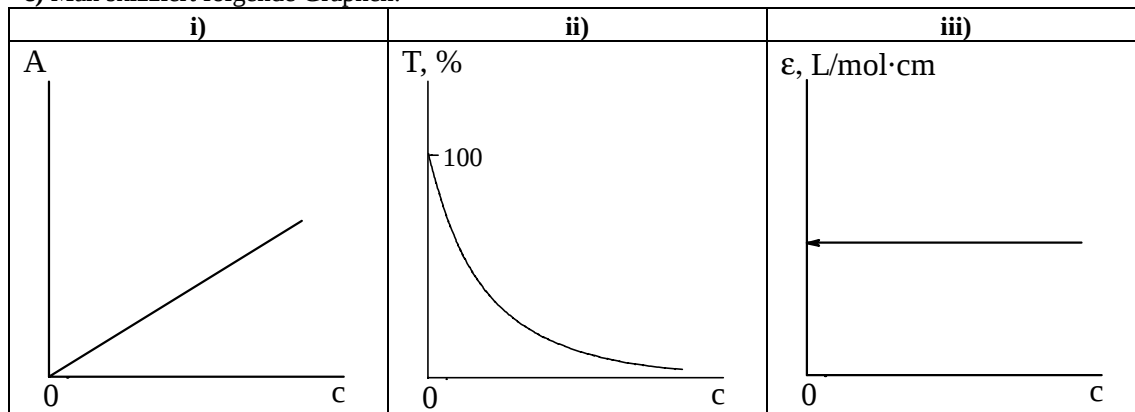
$$\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_{II} - E_I = 0,0590 \cdot \log \frac{\beta_1}{\beta_2}$$

$$\Rightarrow \beta_2 : \beta_1 = 8,90 \cdot 10^6$$

d) T variiert zwischen 0 und 100, A zwischen 0 und ∞ .

e) Man skizziert folgende Graphen:



f)i) Zur Berechnung setzt man das Lambert-Beersche Gesetz an:

$$A = \epsilon l c = \epsilon l [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0,971;$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0,971 / (1100 \cdot 0,502) = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{Fe}^{3+}]_I$$

ii) Zur Berechnung nutzt man die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059\text{V} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I} = 0,771 \text{ V} + 0,059\text{V} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I} = 0,652 \text{ V}$$

$$\text{denn: } \frac{[\text{Fe}^{3+}]_I}{[\text{Fe}^{2+}]_I} = 9,62 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_I = 1,76 \cdot 10^{-3} / 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 0,183 \text{ M}.$$

Aufgabe 6

 a) C_nH_{2n}

b) Verbindung D ...

... in wässriger Lösung	... in der Dampfphase
$(CH_3)_3CCOOH$	

Die molare Masse in der Dampfphase ist $9,1 \cdot 22,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 204 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, was in etwa der zweifachen molaren Masse von $(CH_3)_3CCOOH$ entspricht. Also liegt auch $(CH_3)_3CCOOH$ wie andere Carbonsäuren in der Dampfphase dimerisiert vor.

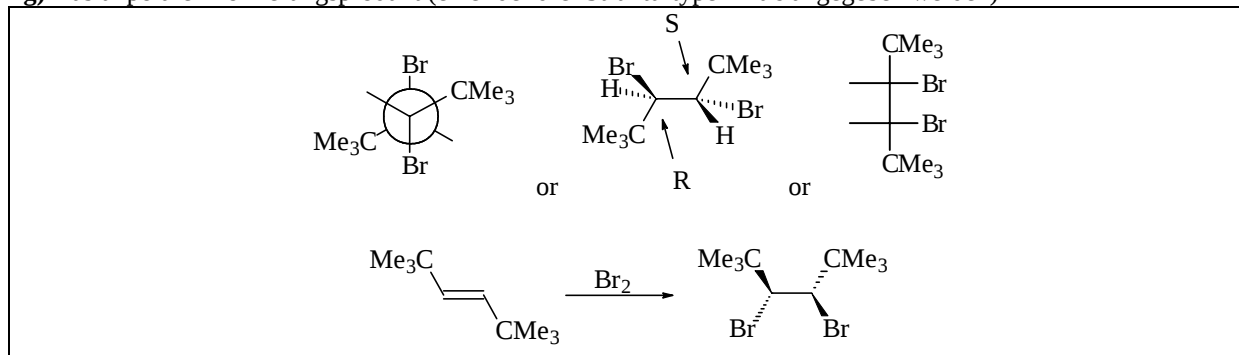
 c) Verbindung C: $(CH_3)_3CCHO$

d) A	B

e)i) $A \longrightarrow C \longrightarrow D$
e)ii) $A \longrightarrow F$
$B \longrightarrow G_1 + G_2$

f) H ₁	H ₂

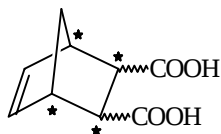
g) Das unpolare Bromierungsprodukt (einer der drei Strukturtypen muß angegeben werden)



h)	K	L ₁	L ₂
	optisch inaktiv	optisch aktiv	optisch aktiv

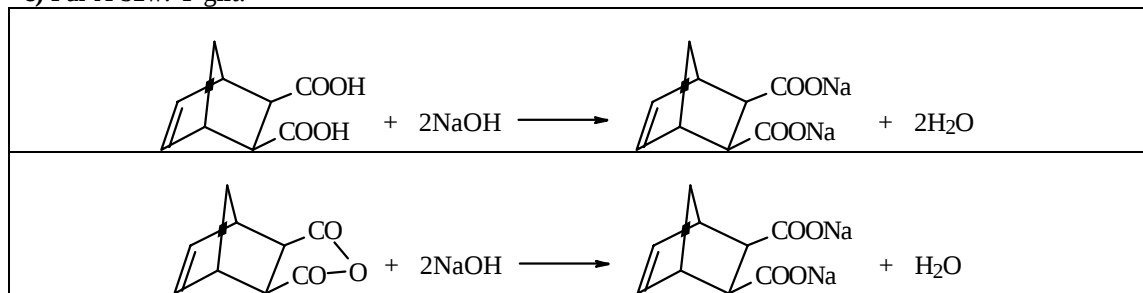
Aufgabe 7

a)

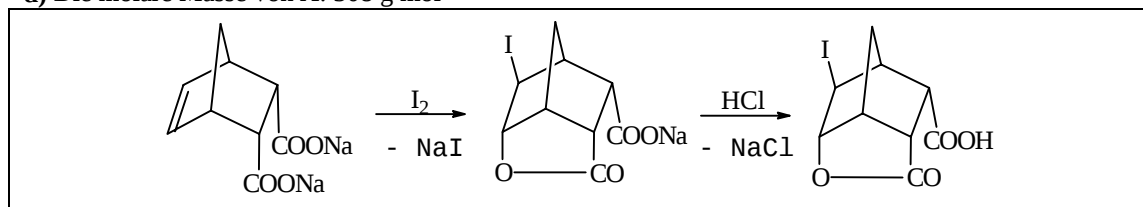


b) Stereoisomere von X	Dehydratationsprodukte (= Y)
 	 — —

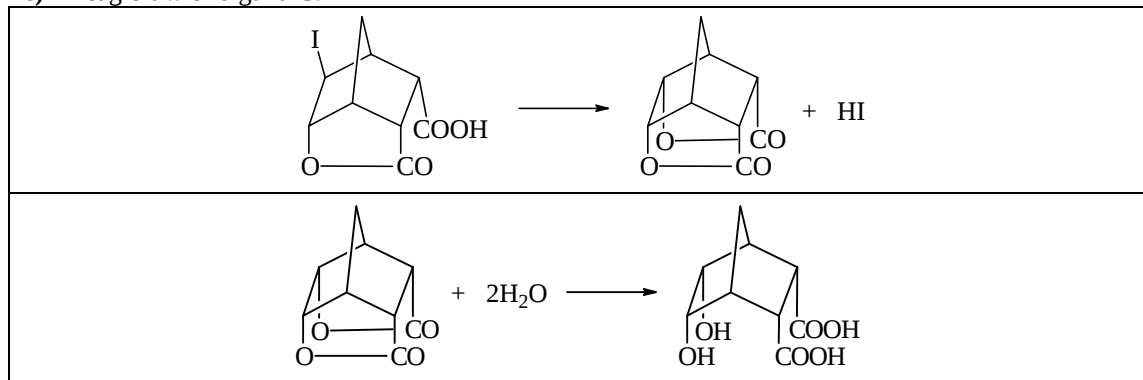
c) Für X bzw. Y gilt:



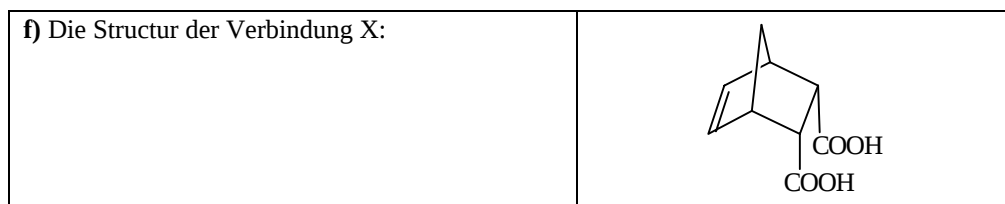
d) Die molare Masse von A: $308 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



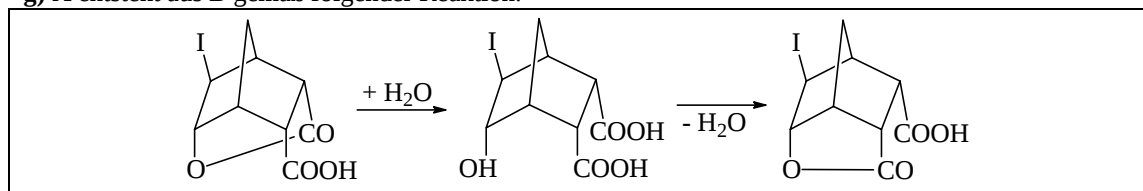
e) A reagiert wie folgt zu C:



f) Die Struktur der Verbindung X:



g) A entsteht aus B gemäß folgender Reaktion:



h) Nein, A und B sind keine Diastereomere.

Teil 4

Die praktischen Klausuren
Die deutsche Mannschaft in Moskau

Die praktische Klausur der vierten Runde

Aufgabe 1: Bestimmung eines unbekannten Ketons durch Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Die Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Ketonen ist eine wichtige Methode zur Bestimmung von Ketonen. Im Anschluß an diese Reaktion bestimmt man entweder den Schmelzpunkt des Derivats oder identifiziert das Hydrazon mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie.

Gesucht wird eine unbekannte Carbonylverbindung mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. Als Vergleich erhalten Sie fünf bekannte Ketone:

Methylethylketon	Methyl-n-propylketon	Methyl-isobutylketon
Acetophenon	Benzophenon	

(eventuell auch Cyclohexanon anstatt eines der anderen Ketone).

Das zu bestimmende Keton ist eines dieser Ketone.

1. Herstellung der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung

Zu 2,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (eingewogen im Rundkolben) gibt man 12 ml konzentrierte Schwefelsäure und dann unter Schütteln vorsichtig 18 ml destilliertes Wasser. Die noch warme Lösung versetzt man mit 60 ml Ethanol.

2. Herstellung der Vergleichsderivate und des Derivats des unbekannten Ketons

Zu den Ketonen (jeweils etwa 1 ml in eines der sechs Reagenzgläser füllen) wird die zuvor hergestellte Reagenzlösung (jeweils etwa 15 ml) gegeben. Das Hydrazon fällt meist nach spätestens 5-10 Minuten aus. Hydrazone lösen sich gut in warmem, schlecht in kaltem Ethanol. Der ausgefallene Niederschlag wird umkristallisiert (mit Heizpilz oder im Wasserbad).

a) Wie lautet die Reaktionsgleichung zu der Hydrazonbildung?

3. Herstellung der Dünnschichtchromatogramme

Die DC-Folien werden in Längsrichtung halbiert, damit sie in die Chromatographiekammern passen. Es passen jeweils zwei Proben auf eine halbe DC-Platte.

Für das Laufmittel stehen Ethylacetat als polares und Petrolether als unpolares Lösungsmittel zur Verfügung. Beginnen Sie bei dem Laufmittel mit einem Verhältnis Petrolether:Ethylacetat = 9:1. (Variieren Sie gegebenenfalls Ihre Laufmittelzusammensetzung so, daß Ihre unbekannte Probe und das Vergleichsderivat möglichst weit durch die Laufmittelfront aufgefächert werden.)

b) Wie heißt das unbekannte Keton (Bestimmung aus den R_f -Werten)?

Aufgabe 2: Titrimetrische Bestimmung von Cu^{2+} und Ni^{2+} -Ionen in einer Lösung durch Komplexbildung mit EDTA

Bei einem pH-Wert zwischen 5 und 9 bilden sich Chelatkomplexe von Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen mit EDTA. Durch Rücktitration überschüssigen EDTAs mit einer eingestellten Zinknitratlösung kann die Summe beider in Lösung vorliegender Ionen bestimmt werden.

Vorhandene Cu^{2+} -Ionen können durch Thioharnstoff maskiert werden und bilden dabei Cu^{1+} -Komplexe. (Diese Komplexe werden durch die Zugabe von EDTA nicht beeinträchtigt.) Danach läßt sich der Gehalt an Ni^{2+} -Ionen in der Lösung ebenfalls durch Rücktitration bestimmen.

Indikator: Xylenolorange (Umschlag von gelb nach violett)

Puffer: Urotropin

Hinweis: Bei allen Titrationen muß der pH-Wert im Bereich zwischen pH 5,5 und pH 6,5 liegen.

- a)** Stellen Sie die zur Verfügung gestellte etwa 0,02 molare Zinknitratlösung mit EDTA ($c=0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) genau ein.
- b)** Bestimmen Sie den Gesamtgehalt an Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen in Ihrer Lösung in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ durch Rücktitration des überschüssigen EDTAs. (Der Gesamtgehalt an Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Ionen liegt zwischen 0,005 und 0,01 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.)
- c)** Bestimmen Sie den Einzelgehalt an Ni^{2+} -Ionen in Ihrer Lösung in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Cu^{2+} -Ionen werden vorher durch Thioharnstoff (etwa 10 ml) maskiert.
- d)** Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen und geben Sie den Gehalt an Cu^{2+} -Ionen in Ihrer Lösung in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ an.

Die praktische Klausur der Chemie-Olympiade

Aufgabe 1: Iodometrische Bestimmung der Konzentration von Kupfer(II) und Eisen(III) in einer Probe

Reagentien (auf dem Laborplatz oder in einem großem Vorratsgefäß auf dem Bord):

- Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c = 0,008333 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Auf dem Etikett steht: $0,05000/6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- KI, 20% (m/m)
- HCl, $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- H_2SO_4 , $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 5% (m/m)
- Stärkelösung, 1% (m/m)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $c \approx 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (muß standardisiert werden)
- Die Probelösung in einem 100 ml-Meßkolben.

1. Standardisierung der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

- (1) ml der 1 M H_2SO_4 und 2 ml der 20% KI-Lösung werden in den Erlenmeyerkolben gefüllt (die Lösung muß farblos bleiben)
- (2) ml der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung werden zugegeben
- (3) Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und für 3 bis 5 min ins Dunkle gestellt.
- (4) ml Wasser werden zugegeben.
- (5) Unmittelbar danach wird die Mischung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert, bis die Farbe fahlgelb ist. Dann werden 10 Tropfen Stärkelösung zugegeben. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die blaue Farbe verschwunden ist.
- (6) Es wird empfohlen, die Titration (Schritte 1 bis 5) zweimal zu wiederholen.

a) Schreiben sie die Reaktionsgleichungen auf, die bei der Standardisierung der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung von Bedeutung sind.

b) Berechnen Sie die Konzentration der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und geben Sie den Rechenweg an.

2. Kupferbestimmung

- (1) Die zu analysierende Probelösung im 100 ml-Meßkolben wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.
- (2) Ein 10,00 ml Aliquot dieser Lösung wird in den Erlenmeyerkolben pipettiert.
- (3) 20 ml der 5%-igen Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 7 ml der 1 M Lösung von HCl und 10 ml der 20%-igen Lösung von KI werden zugegeben. Bei Zugabe von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ kann ein Niederschlag ausfallen.
- (4) Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und für 3 bis 5 min ins Dunkle gestellt.
- (5) Unmittelbar danach wird die Mischung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert, bis die Farbe fahlgelb ist. Dann werden 10 Tropfen Stärkelösung zugegeben. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Suspension farblos (weiß) ist.
- (6) Es wird empfohlen, die Titration (Schritte 2 bis 5) zweimal zu wiederholen.

c) Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen auf, die bei der Bestimmung der Cu^{2+} -Ionen von Bedeutung sind.

d) Berechnen Sie die Masse des Kupfers im Probekolben (Ausgangslösung) und geben Sie den Rechenweg an.

3. Die Bestimmung der Gesamtmenge an Kupfer und Eisen

- (1) Ein 10,00 ml Aliquot der aufgefüllten Probenlösung wird in den Erlenmeyerkolben pipettiert.
- (2) 2 ml der 1 M HCl-Lösung und 10 ml der 20% KI-Lösung werden zugegeben.
- (3) Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und für 3 bis 5 min ins Dunkle gestellt.
- (4) Unmittelbar danach wird die Mischung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert, bis die Farbe fahlgelb ist. Dann werden 10 Tropfen Stärkelösung zugegeben. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Suspension farblos (weiß) ist.
- (5) Es wird empfohlen, die Titration (Schritte 1 bis 4) zweimal zu wiederholen.

e) Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen auf, die bei der Bestimmung der Fe^{3+} -Ionen von Bedeutung sind.

f) Berechnen Sie die Masse des Eisens im Probekolben (Ausgangslösung) und geben Sie den Rechenweg an.

Aufgabe 2: Qualitative Bestimmung von Paracetamol in einer unbekannten Arzneimittelprobe

Einleitung

Drei organische Verbindungen werden vor allem als schmerzstillende Mittel verwendet: Acetylsalicylsäure (*ortho*-Hydroxybenzencarbonsäure-ethanoat = Aspirin), Phenacetin (*para*-Ethoxyacetanilid) und Paracetamol (*para*-Hydroxyacetanilid). Paracetamol ist derzeit das gebräuchlichste. Ihre Probe sollte Paracetamol enthalten. Ihre Aufgabe ist es, experimentell festzustellen, ob die Probe tatsächlich Paracetamol enthält. Dazu müssen Sie das Paracetamol herstellen und einen dünnschichtchromatographischen Vergleich durchführen.

Reagenzien:

- p-Aminophenol: 3,10 g in einem Wägeglas
- Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid): 4,00 ml in einem Erlenmeyerkolben
- Ethanol
- Fließmittel für DC (Heptan:Ethylacetat:Ethanol = 47:47:6 v/v)
- unbekannte Probe als 1%ige Lösung in Ethanol
- Wasser (benutzen Sie für alle Zwecke Leitungswasser)
- Eis

Glasgeräte und Zubehör:

- 50 ml Pyrex Rundkolben
- Rückflußkühler
- Heizplatte
- Wägeglas
- 50 ml oder 100 ml Bechergläser
- Saugflasche
- Glasfritte mit Gummidichtung
- Zylindrisches Chromatographiegefäß
- DC-Folien mit UV-aktiver Silica-Beschichtung
- Pinzetten zur Handhabung der DC-Folien
- Petrischale
- Reagenzgläser
- Glastrichter
- Glaskapillaren (im Behälter für 2 Studenten)
- Glasstab mit flachem Ende
- Stahlspatel
- Stativmaterial
- Gummischlauch
- Gefäß mit Eis (evtl. für mehrere Studenten, beim Assistenten erhältlich)
- UV-Lampe zur Betrachtung der Chromatogramme (auf separatem Tisch für alle Studenten)
- Elektronische Waage (nur vom Assistenten zu benutzen)

Durchführung:

Herstellung von p-Hydroxyacetanilid:

Ein 50 ml Rundkolben wird mit einem Rückflußkühler ausgestattet und ca. 1 cm über der Heizplatte eingespannt. Benutzen Sie je eine Klemme für Kolben und Kühler. Heizplatte noch nicht einschalten und vorläufig entfernen. Auch Kühler vorübergehend entfernen, und 3,10 g p-Aminophenol über den Trichter in den Kolben einfüllen (benutzen Sie notfalls den Glasstab, um die Substanz vollständig zu überführen). Danach werden 10 ml Wasser durch denselben Trichter gegeben. Kühler wieder montieren. 4,00 ml Acetanhydrid werden dann vorsichtig durch den Rückflußkühler zum Reaktionsgemisch gegeben.

Achtung: Bei Benetzung der Haut gründlich mit Wasser abwaschen. Notfalls Assistenten um Hilfe bitten.

Klemmen lockern und den Kolben mit Kühler 2 bis 3 Mal schütteln.

Vorsicht: Exotherme Reaktion!

Heizplatte unter den Kolben stellen und einschalten.

Achtung: Die meisten Heizplatten haben keine Temperaturregelung bzw. Schalter und werden durch Einstecken des Kabels eingeschaltet. Notfalls Assistenten um Hilfe bitten.

Die Mischung wird 15 Minuten aufgeheizt (gerechnet ab dem Einschaltzeitpunkt). Heizplatte ausschalten bzw. ausstecken, zur Seite stellen.

Vorsicht: Verbrennungsgefahr!

Mischung unter Fließwasser abkühlen (dies kann sogleich erfolgen, da die Kolben aus hochwertigem Glas sind). Nach ca. 5 Minuten Kühler entfernen und den Inhalt in ein leeres 100 ml Becherglas schütten. Becherglas in der mit Eis gefüllten Metallschale kühlen. Reiben Sie mit dem Spatel an der Becherglaswand, und beobachten Sie die Kristallisation des Rohprodukts in Form kleiner, weißer Kristalle.

Zum Absaugen wird folgender Aufbau benutzt: Fritte, Gummidichtung, Saugflasche, Schlauchverbindung zur Wasserstrahlpumpe, die beim Absaugen voll aufgedreht sein muß. Vor Abschalten der Wasserstrahlpumpe muß die Schlauchverbindung gelöst werden.

Der kristalline Niederschlag wird quantitativ mit dem Spatel in die Glasfritte überführt. Für die Überführung von Restprodukt und das Waschen soll möglichst wenig eiskaltes Wasser verwendet werden. Für allfälliges 2- bis 3-maliges Waschen mit höchstens 2 bis 3 ml Wasser wird jeweils das Vakuum weggenommen, mit Wasser gewaschen, das Vakuum angeschlossen, und schließlich das Produkt mit der flachen Seite des Glasstabes ausgepreßt. Zum Trocknen noch ca. 10 Minuten Luft durch das Produkt saugen.

Einige Kristalle werden für die Chromatographie verwendet (siehe unten). Das restliche Produkt wird in der Petrischale in dünner Schicht auf Filterpapier zum Trocknen ausgebreitet. Im Abstand von etwa 3 bis 5 Minuten soll das Produkt dazu gerührt, gewendet und größere Kristallbrocken zerdrückt werden. Nach entsprechender Wiederholung dieser Prozedur enthält das Produkt nach 30 Minuten weniger als 5 % Wasser. Dieser Feuchtigkeitsgehalt hat keinen Einfluß auf die Bewertung.

Chromatographie:

(Wenn Sie aus irgendeinem Grund kein p-Hydroxyacetanilid erhalten haben, können Sie eine Probe für die Chromatographie vom Assistenten erhalten.)

Lösen Sie in einem Reagenzglas einige Kristalle (evtl. auch feucht) in 1 bis 2 ml Ethanol. Die zu bestimmende Probe ist bereits in Ethanol gelöst, und zwar als 1%ige Lösung. Diese Lösungen werden für die Dünnschichtchromatographie verwendet.

Aufgaben des Auswahlverfahrens

Beachten Sie dabei, daß bei allfälligen Fehlern eine zweite DC-Folie für die Wiederholung vorhanden ist. Die Benutzung der Reservefolie wird nicht bestraft.

Bereiten Sie das Chromatogramm vor, indem Sie mit einem scharfen Bleistift die Startlinie und die Auftragspunkte markieren.

Mittels Kapillare tragen Sie pro Substanz einen kleinen Fleck auf.

Vorsicht: Zerbrochene Glaskapillaren stellen eine Gefahr dar und sind in eigens gekennzeichnete Behälter zu entfernen. Kapillaren niemals mit dem Mund füllen oder leeren.

Lassen Sie die Substanzflecken etwa 1 bis 2 Minuten trocknen. Die DC-Folie wird im Chromatographiegefäß mit dem Fließmittel entwickelt. Benutzen Sie zur Handhabung der Folien die Pinzette.

Nach der Entwicklung entnehmen Sie die Folie aus dem Gefäß, markieren die Laufmittelfront und lassen sie im Abzug ca. 5 Minuten trocknen.

Überprüfen Sie das Chromatogramm unter UV-Licht.

Unter Aufsicht des Assistenten, Exposition nicht länger als 1 bis 2 Minuten

Markieren Sie die dunklen Flecken mit einem scharfen Bleistift.

Auswiegen der Probe:

Inzwischen (nach der Chromatographie) ist Ihr Produkt weitgehend trocken. Bitten Sie den Assistenten, ein leeres Wägegglas abzuwiegen. Überführen Sie das trockene Produkt in das gewogene Gefäß, und geben Sie es dem Assistenten zur Wägung des Produktes zurück. Die Massen werden vom Assistenten ins Antwortblatt eingetragen. Berechnen Sie die Produktmasse.

a) Zeichnen Sie die Strukturen der drei schmerzstillenden Mittel.

b) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung für die Herstellung von *p*-Hydroxyacetanilid auf. Berechnen Sie die stöchiometrischen Mengen der Reagenzien, die für die Reaktion benötigt werden. Wie groß ist der Überschuß an Acetanhydrid gegenüber der stöchiometrischen Menge? Die Dichte von Acetanhydrid ist $1,08 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

c) Berechnen Sie die Produktausbeute.

d) Berechnen und vergleichen Sie die R_F -Werte der unbekannten Probe und Ihres Produktes.

e) Beurteilen Sie, ausgehend von Ihren experimentellen Befunden, ob in Ihrer unbekannten Probe Paracetamol vorhanden sein kann.

Die deutsche Mannschaft in Moskau

An der 28. Internationalen Chemieolympiade 1996 nahmen 45 Länder mit insgesamt 175 Schülerinnen und Schülern teil.

Die deutsche Mannschaft erzielte 300,3 von 400 möglichen Punkten und belegte nach Iran, China, Rußland und Österreich den 5. Platz der inoffiziellen Mannschaftswertung.

Christoph Germann	(81 Punkte, Rang 17)	Goldmedaille
Alexej Michailowskij	(80 Punkte, Rang 21)	Goldmedaille
Jörg Wagler	(73 Punkte, Rang 38)	Silbermedaille
Erich Goll	(66 Punkte, Rang 65)	Bronzemedaille